

SÉRIE A, N° 1881

N° D'ORDRE :

2748

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**MAURICE BACHELET**

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — ACTION DU  $pH$  DANS L'ENTRAÎNEMENT ET LA  
CONCENTRATION DE QUELQUES RADIOÉLÉMENTS.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **8 JUIN 1939** devant la Commission d'examen.

MM. GUICHARD..... *Président.*

DEBIERNE.....

M<sup>me</sup> JOLIOT-CURIE... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, EDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120. BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939







SÉRIE A, N° 1881

N° D'ORDRE :

2748

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**MAURICE BACHELET**

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — ACTION DU  $pH$  DANS L'ENTRAÎNEMENT ET LA  
CONCENTRATION DE QUELQUES RADIOÉLÉMENTS.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le      Juin devant la Commission d'examen.

MM. GUICHARD..... *Président.*

DEBIERNE..... } *Examineurs.*

M<sup>me</sup> JOLIOT-CURIE... }

---

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

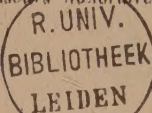
1939

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.  
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires.



H. LEBESGUE.  
Émile PICARD.  
Léon BRILLOUIN.  
GUILLET.  
PÉCHARD.  
FREUNDLER.  
AUGER.  
BLAISE.

DANGEARD.  
LESPIEAU.  
MARCHIS.  
VESSIOT.  
PORTIER.  
MOLLIARD.  
LAPICQUE.  
G. BERTRAND.

ABRAHAM.  
Ch. FABRY.  
Léon BERTRAND  
WINTREBERT.  
DUBOSQ.  
BOHN.  
RABAUD.

## PROFESSEURS

|                              |                                                         |                               |                                                  |
|------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------|
| M. CAULLERY.....             | † Zoologie (Évolution des êtres organisés).             | FOCH.....                     | Mécanique expérimentale des fluides.             |
| Émile BOREL.....             | † Calcul des probabilités et Physique mathématique.     | PAUTHENIER.....               | Physique (P. C. B.).                             |
| Jean PERRIN.....             | † Chimie physique.                                      | De BROGLIE.....               | † Théories physiques.                            |
| E. CARTAN.....               | † Géométrie supérieure.                                 | CHRÉTIEN.....                 | Optique appliquée.                               |
| A. COTTON.....               | † Recherches physiques.                                 | P. JOB.....                   | Chimie générale.                                 |
| J. DRACH.....                | † Analyse supérieure et Algèbre supérieure.             | LABROUSTE.....                | Physique du Globe.                               |
| Charles PÉREZ.....           | † Zoologie.                                             | PRENANT.....                  | † Anatomie et Histologie comparées.              |
| M. GUICHARD.....             | † Analyse et mesures chimiques.                         | VILLEY.....                   | Mécanique physique et expérimentale.             |
| Paul MONTEL.....             | † Théorie des fonctions et Théorie des transformations. | COMBES.....                   | † Physiologie végétale.                          |
| L. BLARINGHEM..              | † Botanique.                                            | GARNIER.....                  | † Mathématiques générales.                       |
| G. JULIA.....                | † Mécanique analytique et Mécanique céleste.            | PÉRES.....                    | Mécan. théor. des fluides.                       |
| C. MAUGUIN.....              | † Minéralogie.                                          | HACKSPILL.....                | † Chimie minérale.                               |
| A. MICHEL-LÉVY.              | † Pétrographie.                                         | LAUGIER.....                  | † Physiologie générale.                          |
| A. DENJOY.....               | † Application de l'analyse à la Géométrie.              | TOUSSAINT.....                | Technique Aéronautique.                          |
| L. LUTAUD.....               | † Géographie physique et géologie dynamique.            | M. CURIE.....                 | Physique (P. C. B.).                             |
| Eugène BLOCH....             | † Physique.                                             | G. RIBAUD.....                | † Hautes températures.                           |
| G. BRUHAT.....               | † Physique théorique et physique céleste.               | CHAZY.....                    | † Mécanique rationnelle.                         |
| E. DARMOIS.....              | † Enseignement de Physique.                             | GAULT.....                    | Chimie (P. C. B.).                               |
| A. DEBIERNE.....             | † Physique Générale et Radioactivité.                   | CROZE.....                    | Recherches physiques.                            |
| A. DUFOUR.....               | † Physique. (P. C. B.).                                 | DUPONT.....                   | † Théories chimiques.                            |
| L. DUNOYER.....              | † Optique appliquée.                                    | LANQUINE.....                 | † Géologie structurale et géologie appliquée.    |
| A. GUILLIERMOND.             | † Botanique.                                            | VALIRON.....                  | Mathématiques générales.                         |
| M. JAVILLIER.....            | † Chimie biologique.                                    | BARRABÉ.....                  | Géologie structurale et géologie appliquée.      |
| ROBERT-LÉVY....              | † Physiologie comparée.                                 | MILLOT.....                   | Biologie animale (P.C.B.)                        |
| F. PICARD.....               | Zoologie (Évolution des êtres organisés).               | F. PERRIN.....                | Théories physiques.                              |
| Henri VILLAT....             | † Mécanique des fluides et applications.                | VAVON.....                    | Chimie organique.                                |
| Ch. JACOB.....               | † Géologie.                                             | G. DARMOIS.....               | Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique |
| P. PASCAL.....               | † Chimie générale.                                      | CHATTON.....                  | † Biologie maritime.                             |
| M. FRÉCHET.....              | † Calcul différentiel et Calcul intégral.               | AUBEL.....                    | Chimie biologique.                               |
| E. ESCLANGON....             | † Astronomie.                                           | Jacques BOURCART.             | Géographie physique et géologie dynamique.       |
| M <sup>me</sup> RAMART-LUCAS | † Chimie organique.                                     | M <sup>me</sup> JOLIOT-CURIE. | Physique générale et Radioactivité.              |
| H. BÉGHIN.....               | † Mécanique physique et expérimentale.                  | PLANTEFOL.....                | Biologie végétale (P.C.B.)                       |
|                              |                                                         | CABANNES.....                 | Enseignement de Physique.                        |
|                              |                                                         | GRASSÉ.....                   | Biologie animale (P. C. B.).                     |
|                              |                                                         | PRÉVOST.....                  | Chimie (P. C. B.).                               |
|                              |                                                         | BOULIGAND.....                | Mathématiques.                                   |
|                              |                                                         | G. CHAUDRON....               | Chimie (P. C. B.).                               |

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR ANDRÉ DEBIERNE

*Hommage de profonde reconnaissance .*



A MADAME JOLIO-CURIE

*Hommage de respectueuse gratitude.*



# ACTION DU $pH$ DANS L'ENTRAÎNEMENT ET LA CONCENTRATION DE QUELQUES RADIOÉLÉMENTS

Par MAURICE BACHELET

## CHAPITRE PREMIER

### GÉNÉRALITÉS SUR L'ENTRAÎNEMENT DES CORPS RADIOACTIFS

Les radioéléments naturels sont classés en trois familles suivant leur filiation :

Uranium, Radium,  
Actinium,  
Thorium.

La famille de l'Ac est actuellement considérée comme dérivée de la famille Ur, Ra avec un rapport d'embranchement de 3 o/o. Dans une même famille la quantité de chaque radioélément prise à l'état d'équilibre est proportionnelle à sa période. Ces périodes variant de  $10^9$  ans à  $10^{-6}$  secondes, les quantités respectives des radioéléments varieront dans le rapport de  $3 \cdot 10^{21}$  à 1. Ainsi certains éléments se trouveront déjà dans la nature à l'état pondérable : Ur et Th. Pour le Ra et le Pa, des traitements chimiques importants seront nécessaires pour isoler ces corps, et les autres ne pourront être obtenus qu'à l'état de mélange avec un corps inactif, ou avec un isotope. Les matières premières d'où sont extraits

les radioéléments sont les minerais d'Ur et de Th. A partir de ces produits, on prépare les éléments de période suffisamment longue : Ur, Th, Ra, Pa.

L'Ur et le Th sont en proportion suffisante pour pouvoir être extraits en utilisant des réactions propres à ces deux éléments. Pour le Ra on exploite des minerais dont la teneur est de 10 à 100 mg. à la tonne, et il est alors nécessaire d'extraire le Ra en ajoutant un entraîneur c'est-à-dire un corps ayant, dans la réaction utilisée pour l'extraction, les mêmes propriétés que le radioélément considéré. C'est ainsi que pour le Ra on ajoute un sel de Ba, précipitant en milieu sulfurique, et pour le Pa un sel de Zr, précipitant en milieu phosphorique. Au cours du traitement général d'un minerai d'Ur on pourra également extraire le RaD avec les sels de Pb contenus dans le minerai, et les sels de terres rares entraîneront l'Ac. Certains de ces radioéléments à vie longue donnent naissance à des radioéléments à vie courte qui pourront être extraits périodiquement. C'est ainsi que des sels d'Ur on obtiendra l'UrX. Des sels de Ba, Ra on pourra extraire tous les éléments à vie courte qui se forment à partir du Ra. Les sels de Pb, RaD donneront le RaE et le Po. Des sels de terres rares actinifères on extraira le RdAc et l'AcX, etc.

D'autre part, lorsque ces éléments n'auront pas été retirés des minerais par leurs isotopes, on pourra les concentrer dans leurs entraîneurs. Ainsi on concentrera le Ra dans les sels de Ba, le Pa dans les sels de Zr, l'Ac dans les sels de terres rares. Tels sont brièvement résumés les problèmes que pose la préparation des radioéléments.

Les procédés utilisés dépendent des propriétés de chaque corps, mais on peut dégager des résultats obtenus quelques méthodes générales. Les minerais renfermant un grand nombre de substances, il sera nécessaire de choisir un entraîneur de propriétés extrêmement voisines et de précipiter cet entraîneur par une réaction aussi spécifique que possible.

Pour effectuer la concentration d'un radioélément dans un entraîneur on utilise principalement des méthodes de cristallisation fractionnée, par exemple cristallisation des chlorures ou bromures de Ba, Ra, d'oxychlorures de Zr, Pa, etc.

On peut même utiliser cette méthode pour extraire un élément formé à partir d'un autre : cristallisation de nitrate d'Ur, UrX. Toutefois, dans certains cas, ce fractionnement n'est pas suffisamment favorable et dans d'autres cas cette méthode est trop longue pour la période de l'élément.

Sur les conseils de M. le professeur Debiegne, j'ai expérimenté dans quelques cas d'intérêt pratique les méthodes de précipitation fractionnée d'hydroxydes contrôlée par les mesures du pH, notamment j'ai étudié l'entraînement de l'UrX par précipitation d'hydroxyde ferrique dans des solutions de nitrate d'Ur. Les résultats favorables obtenus m'ont incité à rechercher d'autres cas où cette méthode pourrait être employée. C'est ainsi que j'ai étudié dans des solutions de LaAc la concentration de l'Ac et l'extraction du RdAc, et dans les sels de Zr, Pa la concentration du Pa. J'ai également appliqué la méthode de précipitation fractionnée à d'autres sels insolubles, en particulier aux phosphates.

D'autre part au cours de ma première étude sur l'extraction de l'UrX, mon attention s'était portée sur l'entraînement de l'UrX par des précipités ferriques, en milieu de carbonates alcalins. Ce comportement de l'UrX est en désaccord avec les propriétés de son isotope le Th et ce fait ne peut s'expliquer que par des phénomènes d'adsorption. Dans un but pratique j'ai recherché les principaux facteurs expérimentaux de ce phénomène. De même j'ai étudié l'adsorption du RdAc par des précipités de sels de La et l'adsorption de sels de LaAc par des précipités de sulfate de Ba.

Dans tout ce travail je me suis efforcé d'expliquer le mécanisme des phénomènes tout en recherchant le côté pratique des méthodes utilisées.

J'exprime à M. Debiegne ma reconnaissance pour l'intérêt

bienveillant qu'il m'a témoigné et pour les conseils qu'il m'a donnés au cours de mon travail.

J'adresse à Mme Joliot-Curie l'expression de ma gratitude pour les conseils et les encouragements qu'elle n'a cessé de me prodiguer.

Je remercie vivement MM. Guichard et Gélolo qui m'ont accueilli dans leur laboratoire où je me suis familiarisé avec la technique des mesures de pH par l'électrode de verre.

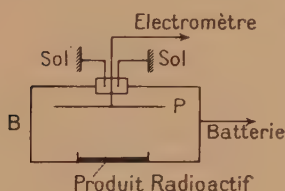
---

## CHAPITRE II

### DOSAGE DE QUELQUES RADIOÉLÉMENTS ET MESURE DU $pH$

I. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL. — Les radioéléments qui nous ont servi dans cette étude ont été dosés par la mesure de l'ionisation produite par leur rayonnement. L'appareil utilisé pour ces mesures est constitué par une chambre d'ionisation, un électromètre à quadrants et un quartz piézoélectrique suivant les montages habituellement en usage à

Chambre à rayons  $\alpha$



Chambre à rayons  $\beta$

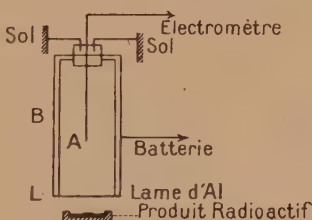
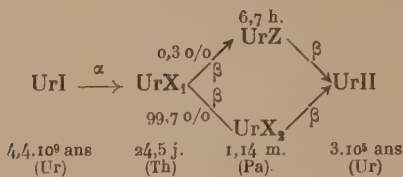


Fig. 1.

l'Institut du Radium. Les chambres employées sont représentées par le croquis ci-contre. On désigne par activité le courant produit dans une chambre d'ionisation mise à une tension suffisamment élevée pour obtenir le courant de saturation.

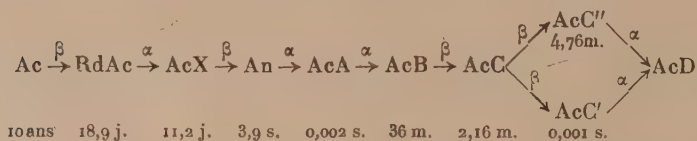
II. MESURE DE L'UrX. — On a montré que l'UrX, dérivé direct de l'Ur, longtemps considéré comme un corps simple,

était formé de trois éléments différents :  $\text{UrX}_1$ ,  $\text{UrX}_2$  et l'UrZ :



La formation de l'UrZ étant très faible par rapport à celle de l'UrX on peut le négliger. L'UrX<sub>1</sub> et l'UrX<sub>2</sub> émettent tous deux des rayons  $\beta$ , mais le rayonnement de l'UrX<sub>2</sub> étant beaucoup plus pénétrant que celui de l'UrX<sub>1</sub> c'est le rayonnement de l'UrX<sub>2</sub> qui intervient dans les mesures. Par la suite, pour éviter toute confusion le terme d'UrX désignera au point de vue radiochimique l'UrX<sub>1</sub>, isotope du Th, doué du rayonnement de l'UrX<sub>2</sub>. L'activité  $\beta$  de 2 g. d' $\text{U}^{308}$ , contenu dans un disque de 2 cm. de diamètre, disposé à 5 cm. d'une chambre P est de 0,000424 U. E. S. soit 0,000118 U. E. S. par gramme de nitrate d'Ur. Dans une opération chimique où l'on a séparé l'UrX d'une quantité connue de nitrate d'Ur, on pourra calculer le rendement, si le produit obtenu est mesuré dans les conditions indiquées ci-dessus. On évite de mesurer les produits dans ces conditions qui sont souvent gênantes en faisant un étalonnage des mesures.

III. MESURE DE L'Ac. — L'Ac a été dosé par la mesure du rayonnement  $\beta$  de ses dérivés pris à l'état d'équilibre. Ces dérivés se forment suivant la filiation ci-dessous :



Le rayonnement  $\beta$  de l'Ac est trop faible pour pouvoir être décelé dans les mesures courantes ; quant aux dérivés de

l'Ac, c'est le dépôt actif de l'An qui a le rayonnement  $\beta$  le plus pénétrant. Etant donné la faible période de l'An et de son dépôt actif, on peut considérer qu'avec l'AcX est groupé tout le rayonnement  $\beta$  des dérivés de l'Ac. Les courbes théoriques de la production de l'Ac, à partir de l'Ac et du RdAc, permettent de déduire que : 1° l'équilibre radioactif de l'Ac avec ses dérivés est atteint à 70/100 après 3 mois d'évolution ; 2° avant cette période, l'activité d'un produit varie en fonction du temps, suivant une loi qui dépend de la proportion de chacun des dérivés de l'Ac entraînés dans ce produit.

Nous avons utilisé pour nos travaux des sels de LaAc très actifs. Nous prélevions 0,200 g. de LaAc que nous disposions dans des disques de 2 cm. de diamètre. Pour être certain que tout l'An se trouve présent au moment de la mesure, on clôt le disque par une rondelle de mica. Les disques sont mesurés, suivant leur activité, à des distances variables de la chambre P. Les coefficients de comparaison valables pour des disques de 2 cm. sont les suivants :

|                         |        |
|-------------------------|--------|
| Mesure à 5 cm. . . . .  | 1      |
| Mesure à 25 cm. . . . . | 0,073  |
| Mesure à 40 cm. . . . . | 0,0288 |

Dans une opération chimique, on part d'une quantité connue de sels de LaAc, dont on a déterminé l'activité par un disque de 0 g. 200 d'oxyde de LaAc. On peut alors calculer le rendement en mesurant le produit obtenu dans les mêmes conditions expérimentales. Lorsque l'Ac a été fixé sur un support différent de l'oxyde de La, il faut faire un étalonnage des mesures pour pouvoir comparer les résultats obtenus.

IV. MESURE DU RdAc. — Nous avons dosé le RdAc par le rayonnement  $\beta$  de l'AcX et de ses dérivés formés par désintégration du RdAc. Si l'on part d'un produit de RdAc exempt d'AcX, le nombre d'atomes d'AcX détruits par unité de temps qui est nul à l'origine, augmente jusqu'à un maximum qui est atteint après 20,8 j. d'évolution.

Ce maximum représente 46,6 o/o du nombre d'atomes de RdAc détruits par unité de temps à l'origine. Dans un produit d'Ac, en équilibre avec ses dérivés, le nombre d'atomes

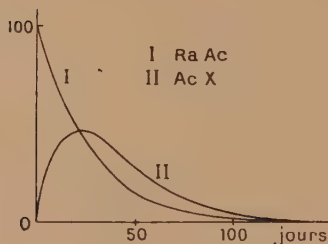


Fig. 2.

détruits par unité de temps est le même pour chaque dérivé. Comme l'activité  $\beta$  d'un produit d'Ac est attribuable seulement à l'AcX et à ses dérivés de courte période, les 46,6 o/o de cette activité représenteront après 20,8 j. d'évolution l'activité  $\beta$  théorique du RdAc, extrait du produit

d'Ac. Ainsi en partant d'un produit d'Ac on pourra déterminer le rendement d'une extraction de RdAc. Les mesures ont été faites suivant le même dispositif que pour l'Ac. Nous avons fait aussi, pour des produits très concentrés, des mesures de RdAc par le rayonnement  $\gamma$  mou propre du RdAc, filtré par 4 mm. d'Aluminium.

V. MESURE DU Pa. — Le Pa est dosé par la mesure de son rayonnement  $\alpha$ . On dispose le produit dans des disques de Cu de 2 cm. de diamètre et de 3 mm. de profondeur. En désignant par  $p$  le poids du produit et par  $a$  l'activité du disque rapportée à l'étalon d'Ur, on définit un produit d'activité  $p \times a$ , qui est pris comme mesure du Pa contenu dans le produit. Cette définition se justifie expérimentalement. En effet, si on mélange la matière active, par exemple du pyrophosphate de Zr, Pa avec du pyrophosphate de Zr inactif, on trouve après le mélange, le même produit d'activité qu'avant. Toutefois cette constance n'est valable que pour un support déterminé. Si, au lieu de fixer le Pa sur du pyrophosphate de Zr, on le fixe sur de l'oxyde de Ta ou sur de l'oxyde de Ti, le produit d'activité sera légèrement différent. Ces différences ne dépassent toutefois pas 15 o/o.

VI. MESURE DE pH PAR L'ÉLECTRODE DE VERRE. — Les mesures de pH indiquées dans ce travail ont été faites par l'électrode de verre. Les solutions soumises aux mesures, étant colorées et sensibles aux réductions, les méthodes habituelles ne pouvaient convenir.

La différence de potentiel existant entre une paroi de verre et la solution qui la baigne peut être utilisée pour suivre les variations du pH dans les titrages. Pratiquement, on suit les variations de la différence de potentiel existant entre deux liquides disposés de part et d'autre d'une membrane de verre très mince. Cette différence est sensiblement proportionnelle à la différence

des pH des deux solutions et, à 20°, la variation est de 58 millivolts par unité pH, comme pour l'électrode d'H. On trouve dans le commerce différents modèles d'électrodes, notamment l'électrode de Kerridge qui est très pratique lorsqu'on ne dispose

que de très peu de liquide (quelques centimètres cubes). Dans ce travail j'ai employé l'électrode Morton qui est robuste et très maniable.

L'électrode Morton est constituée par une électrode de verre reliée à une électrode au calomel  $\text{Hg}/\text{Hg}^2\text{Cl}^2/\text{KCl}$ . L'électrode de verre comprend la membrane de verre soufflée en forme de boule à l'extrémité d'un tube. On remplit la boule d'une solution-tampon *a* et l'on y fait tremper un fil de Pt platiné. La solution *b* dont le pH est à déterminer est versée dans la grosse boule, un robinet  $R_1$  permet de l'évacuer et de rincer très commodément. L'électrode de verre est séparée de l'électrode au calomel par les deux robinets  $R_1$  et  $R_2$  qui restent continuellement fermés, la

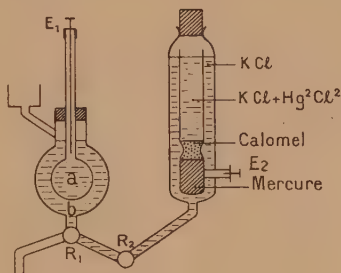


Fig. 3.

communication entre les deux électrodes est néanmoins établie par la pellicule de liquide qui recouvre les boisseaux des robinets.

La force électromotrice aux bornes de  $E_1$  et  $E_2$  est :

$$\Delta E_b = k + 0,058 (\text{pH}_b - \text{pH}_a),$$

le terme constant  $k$  est dû au potentiel de l'électrode au calomel (0,2511 v) et à un certain potentiel de dissymétrie de l'électrode de verre. Ce deuxième terme doit être faible et sensiblement constant, sinon l'électrode serait à rebuter. La solution  $a$  demeurant inchangée  $\text{pH}_a$  reste constant :

$$\Delta E_b = K + 0,058 \text{pH}_b.$$

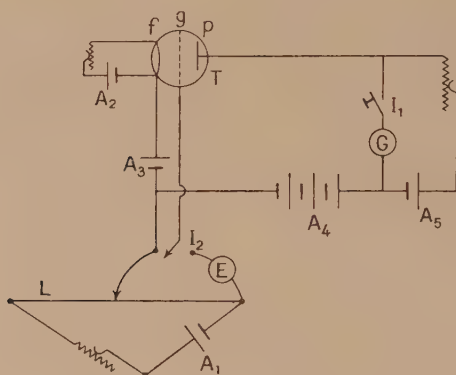


Fig. 4.

G, galvanomètre;

E, électrode de verre;

T, triode électromètre;

$A_1, A_2, A_3, A_5$ , accumulateurs de 2 volts;

$A_4$ , pile de 6 volts;

$I_1, I_2$ , interrupteurs;

L, fil de platine calibré tendu sur une réglette graduée.

On mesure  $\Delta E_b$  f. e. m. disponible aux bornes  $E_1$  et  $E_2$  puis on remplace la solution  $b$  par une solution-tampon  $c$  de pH connu. La f. e. m. disponible aux bornes est alors :

$$\Delta E_c = K + 0,058 \text{pH}_c.$$

On mesure  $\Delta E_c$  et d'après les résultats de ces deux mesures :

$$\Delta E_b - \Delta E_c = 0,058 (\text{pH}_b - \text{pH}_c),$$

$$\text{pH}_b = \text{pH}_c + \frac{\Delta E_b - \Delta E_c}{0,058}.$$

L'électrode de verre ayant une certaine inertie, il faut éviter de comparer des pH trop différents les uns des autres. Les mesures de f. e. m. se font par la méthode d'opposition de Poggendorf. Pour faire ces mesures à un millivolt près la résistance interne de l'électrode de verre étant de l'ordre de 100 M $\Omega$  il est nécessaire de déceler un courant de 10<sup>-11</sup> ampères. Pour atteindre cette sensibilité, il faut faire appel à des électromètres ou à des galvanomètres très sensibles ou encore, adjoindre à un galvanomètre sensible un amplificateur à lampe triode. Cette méthode qui est la plus économique, a été adoptée par les constructeurs d'appareils industriels (Cambridge Instrument Co) et par les auteurs qui se sont occupés en France de cette question. L'amplificateur que j'ai construit a été établi d'après le montage de MM. Gélosio et Combines (1). Les caractéristiques de mon appareil sont différentes car j'ai utilisé une lampe électromètre Geco dont le coefficient d'amplification est supérieur à celui de la lampe Philipps utilisée par ces auteurs.

---

(1) GELOSO et COMBINES, *J. Chim. Phys.*, 27 (1930), 54.

## CHAPITRE III

### ENTRAÎNEMENT DE L'URANIUM X

I. INTRODUCTION. — Nous avons vu au chapitre des mesures que l'UrX est un isotope du Th qui se forme directement par désintégration de l'uranium.

Un des composés d'urane les plus usuels est le nitrate d'urane, qui par sa grande solubilité dans l'eau se prête bien à des traitements chimiques. Nous avons eu à traiter des quantités importantes de nitrate d'urane, 200 kg. et nous avons essayé successivement les méthodes précédemment connues.

1° *Cristallisation fractionnée de nitrate d'urane.* — L'UrX se concentre dans les eaux-mères, nous avons expérimenté cette méthode qui est très pénible et trop longue pour la période de l'UrX.

2° *Traitement au carbonate d'ammoniaque.* — Le nitrate d'urane additionné d'un sel ferrique est traité par un excès de solution de carbonate d'ammoniaque. Le fer précipite en retenant l'UrX alors que l'urane se redissout en carbonate double d'urane et d'ammonium. Cette méthode ne peut s'employer sur des quantités importantes de nitrate d'urane car la dissolution de l'urane précipité exige un grand volume de solution de carbonate d'ammoniaque.

3° *Traitement à l'éther.* — On agite des cristaux de nitrate d'urane avec de l'éther. L'UrX reste en solution aqueuse, le nitrate d'urane se concentre dans la solution étherée. Cette méthode qui donne de très bons résultats nous paraît la meilleure quand on ne traite que quelques kilogrammes de nitrate d'urane.

Mais on ne peut songer à l'employer pour traiter de grandes quantités d'urane.

Sur les conseils de M. Debierne, directeur de l'Institut du Radium, nous avons étudié l'entraînement de l'UrX dans du nitrate d'urane par un précipité d'hydroxyde de fer provoqué par l'addition ménagée d'ammoniaque. Cet entraînement peut être considéré comme une adsorption des sels d'UrX, et cette adsorption sera favorisée si l'on se trouve dans un milieu où les sels d'UrX, c'est-à-dire de Th, sont peu solubles.

Le nitrate de Th précipite en hydroxyde de Th au pH 3,5 et les sels d'urane au pH 4,2. Une séparation Ur, UrX paraît donc possible, toutefois l'écart des pH est faible et il sera nécessaire d'ajouter l'ammoniaque avec ménagement pour ne précipiter que le moins possible d'urane.

La mise au point de cette méthode nous a amené à étudier la précipitation du nitrate d'Ur par les bases. Cette réaction présente une particularité qui avait été signalée, notamment par Jolibois et Bossuet (1). J'ai cherché à favoriser l'entraînement de l'UrX en opérant la précipitation fractionnée par les bases en présence de FH, d'acide oxalique et de  $\text{PO}_4\text{H}^3$  qui donnent avec le Th des sels insolubles. Si l'on se réfère au tableau de précipitation des hydroxydes donné par Britton dans son livre *Hydrogens ions* on constate qu'entre le Th (pH = 3,6) et l'Ur (pH = 4,2) il n'y a d'intermédiaire que l'Al, et nous avons expérimenté ce dernier entraîneur. Pour faire une séparation Fe, Ur, UrX par traitement aux carbonates alcalins, j'ai étudié les conditions d'entraînement de l'UrX par les précipités de carbonate ferrique et de sulfure de Fe.

II. ETUDE DE LA PRÉCIPITATION DU NITRATE d'Ur PAR LES BASES. — Le nitrate d'Ur a pour formule  $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

---

(1) JOLIBOIS et BOSSUET, *C. R.*, 174 (1922), 1625.

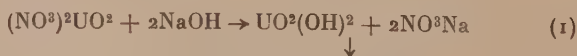
C'est un sel très soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid. Dès que l'on commence l'addition d'alcali il y a formation d'un précipité qui se redissout par agitation. Ceci devient de plus en plus difficile à mesure que l'on ajoute l'alcali et pour une certaine quantité le précipité ne se dissout plus. Cette quantité-limite calculée pour une molécule de nitrate d'Ur varie beaucoup avec la concentration en nitrate d'Ur mais assez peu avec la nature de l'alcali.

| Concentration | Nitrate d'Ur | AmOH | NaOH | Observations   |
|---------------|--------------|------|------|----------------|
| 20            | 2            | 3,6  | 3,3  | à froid        |
| 20            | 2            | 2,4  | 2    | à l'ébullition |
| 200           | 20           | 19,5 | 18   | à froid        |
| 200           | 20           | 14,8 | 13,5 | à l'ébullition |

La concentration en nitrate d'Ur est exprimée en grammes par litre. Le nitrate d'Ur, l'ammoniaque, la soude sont exprimés en millimolécules-grammes. Les résultats indiqués sur le tableau ci-dessus ne permettent pas de donner de conclusion car ils dépendent trop de la technique expérimentale employée.

En effet, si l'on ajoute à une solution de nitrate d'Ur une quantité d'alcali légèrement inférieure à la quantité fixée sur le tableau on constate que cette solution qui est limpide au moment de sa préparation se trouble rapidement.

Ainsi suivant le temps mis à faire l'addition d'alcali et la manière dont cette addition est faite (en une seule portion ou en plusieurs) on trouvera des résultats légèrement différents. Si l'on continue l'addition d'alcali il y a précipitation complète du nitrate d'Ur en hydroxyde d'uranyle et finalement formation d'uranate alcalin. C'est ainsi qu'avec la soude on peut formuler ces réactions :



Toutefois ces réactions n'expliquent pas le fait expérimental de la redissolution des premiers précipités. On peut expliquer ces phénomènes de deux façons différentes.

1° Dissolution sous forme colloïdale du précipité d'hydroxyde d'uranyle.

2° Formation de nitrate basique soluble. Dans cette deuxième hypothèse la première molécule de soude ajoutée donnerait la réaction :

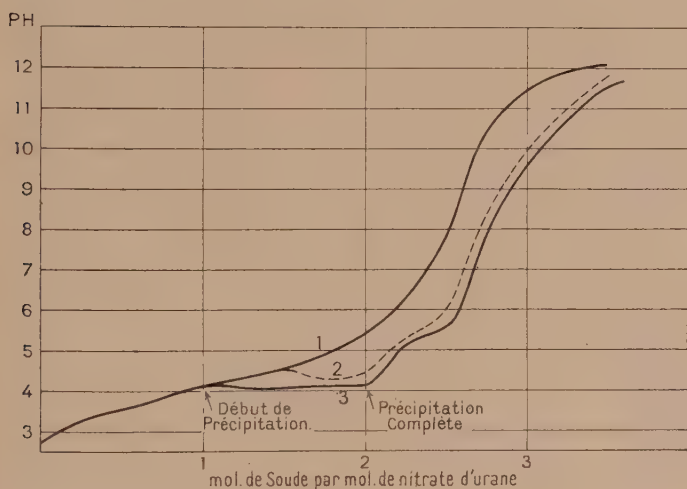
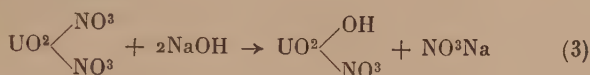
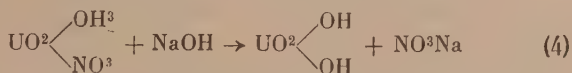


Fig. 5.

Les précipités recueillis dans les conditions expérimentales les plus diverses ne contiennent pas d'ions nitriques, ainsi le nitrate basique obtenu serait soluble dans l'eau et donnerait avec une deuxième molécule de soude la réaction :



Nous avons étudié la précipitation du nitrate d'urane par

la soude en ajoutant à des prises d'essai distinctes des quantités croissantes de soude titrée. Le pH de chaque essai est mesuré immédiatement après l'addition de soude. Nous avons constaté que le pH de certains essais variait au cours de la mesure et en mesurant le pH 1 heure après nous avons observé une différence très nette. Nous avons alors mesuré le pH de chaque essai de jour en jour jusqu'à l'équilibre. Les solutions ont également été portées à l'ébullition et le pH a été mesuré après refroidissement.

Nous avons analysé le filtrat et le précipité des essais qui avaient été portés à l'ébullition et sur chaque essai nous avons vérifié que le filtrat ne précipitait plus par une nouvelle ébullition. Le résultat de ces analyses est porté sur le tableau ci-dessous.

*Précipitation par la soude normale de 50 cm<sup>3</sup> de solution de nitrate d'Ur à 20 g. au litre soit 2 millimolécules-grammes de nitrate d'urane. La soude et l'urane sont exprimés en millimolécules-grammes.*

| N <sup>o</sup> | Soude | Filtrat |       | Précipité |       | Observations                                       |
|----------------|-------|---------|-------|-----------|-------|----------------------------------------------------|
|                |       | Urane   | Soude | Urane     | Soude |                                                    |
| 1              | 0     | 2       | 0     | 0         | 0     | Solution claire à froid et à l'ébullition.         |
| 2              | 1     | 2       | 1     | 0         | 0     | Solution claire à froid et à l'ébullition.         |
| 3              | 2     | 2       | 2     | 0         | 0     | Solution claire à froid et à l'ébullition.         |
| 4              | 2,5   | 1,37    | 2,39  | 0,63      | 0,11  | Solution claire à froid précipite à l'ébullition.  |
| 5              | 3     | 1       | 2,85  | 1         | 0,15  | Solution claire à froid précipite à l'ébullition.  |
| 6              | 3,5   | 0,55    | 3,33  | 1,45      | 0,17  | Solution trouble à froid précipite à l'ébullition. |
| 7              | 4     | 0,25    | 3,73  | 1,75      | 0,27  | Précipité à froid et à l'ébullition.               |
| 8              | 4,5   | 0,02    | 4,06  | 1,98      | 0,44  | Précipité à froid et à l'ébullition.               |
| 9              | 5     | 0,01    | 4,04  | 1,99      | 0,96  | Précipité à froid et à l'ébullition.               |

Les conclusions que l'on peut tirer des mesures de pH et des analyses ne permettent pas de choisir avec certitude l'une ou l'autre des hypothèses : solution colloïdale ou formation de nitrate basique.

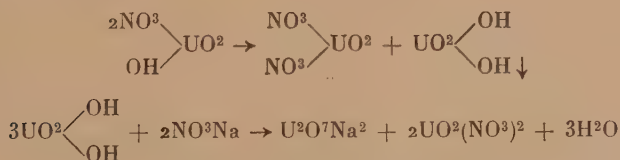
La courbe de pH des solutions portées à l'ébullition et refroidies présente un palier qui correspond assez exactement à la précipitation du nitrate basique par une molécule de soude (réaction 4).

Mais il faut noter le fait que les solutions des essais 2 et 3 précipitent très lentement (sous 2 à 3 semaines). Or ces solutions correspondent à la formation du nitrate basique qui serait ainsi partiellement décomposé. On peut donc conclure que si ce nitrate basique existe la stabilité de ce sel est très médiocre.

D'autre part on doit remarquer la présence d'alcali dans les précipités obtenus avant l'addition de deux molécules de soude par molécule de nitrate d'Ur. Ceci permet de penser que la précipitation en uranate alcalin (réaction 2) peut se produire avant que la précipitation en hydroxyde d'uranyle (réaction 1) soit complète.

Il peut en être de même pour la formation de nitrate basique (réaction 3) qui peut s'effectuer simultanément avec les réactions 1 et 2.

Lorsque l'on n'ajoute qu'une molécule de soude la réaction privilégiée est la réaction 3, mais peu à peu le nitrate basique se transforme en hydroxyde d'uranyle et en uranate alcalin qui précipitent :

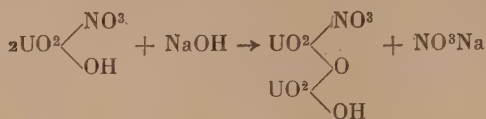


Ces réactions impliquent la formation de nitrate d'Ur, or ce sel a une réaction acide et on peut en effet constater dans

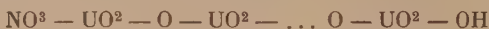
les essais 4 et 5 que la précipitation d'urane amène une augmentation de l'acidité.

Ainsi on peut expliquer que les solutions diluées et neutralisées (essais 2 et 3) laissent déposer progressivement de l'hydroxyde d'uranyle et de l'uranate alcalin.

Pour expliquer qu'en solution diluée on puisse ajouter sans précipitation immédiate plus d'une molécule d'alcali il faut admettre la formation d'un sous-nitrate basique soluble :



Ce sous-nitrate basique serait encore moins stable que le nitrate basique et se décomposerait par simple ébullition. Cette dernière hypothèse permet d'ailleurs de faire une synthèse entre les deux théories, nitrate basique ou solution colloïdale. En effet on peut envisager la formation d'autres sous-nitrates de formule générale :



soit :



Cette formule rappelle la constitution des colloïdes minéraux (comme par exemple les colloïdes ferriques  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$ ,  $n\text{Fe}^2\text{O}^3$ ).

Ainsi il serait impossible de choisir l'une ou l'autre des théories puisque ces deux théories ne sont que deux expressions du même fait expérimental.

III. ENTRAÎNEMENT AUX SELS D'URANE. — Les solutions de nitrate d'urane à 200 g. au litre commencent à précipiter au pH 3, et les solutions à 20 g. au litre au pH 4. L'hydroxyde de Th précipite en solution diluée au pH 3,5.

En solution diluée de nitrate d'urane (20 g. au litre) l'expérience montre que les précipités d'Ur entraînent l'UrX,

mais pour une précipitation d'Ur importante : 28 o/o on n'obtient qu'un rendement médiocre : 35 o/o soit un coefficient de fractionnement de 1,25.

En solution concentrée de nitrate d'Ur (200 g. au litre) les résultats sont encore plus mauvais et le précipité d'Ur obtenu contient moins d'UrX qu'à l'état initial. Dans un de nos essais, pour une précipitation d'urane de 12,4 o/o le rendement en UrX était de 3,2 o/o, soit un coefficient de fractionnement de 0,25.

Les principaux sels de Th insolubles sont : le fluorure, l'oxalate et le phosphate. Nous avons cherché à favoriser l'entraînement de l'UrX en ajoutant l'acide ou les sels alcalins de ces différents réactifs. Ces essais avaient un but pratique : extraction de l'UrX ; aussi nous avons toujours opéré en solution concentrée de nitrate d'Ur (200 g. au litre).

En ajoutant 10 o/o de fluorure d'Am et de la soude jusqu'à début de précipitation nous avons obtenu un précipité représentant 35 o/o d'Ur et 16,2 o/o de l'UrX soit un coefficient de fractionnement de 0,46.

Ainsi l'anion fluorhydrique n'a pas d'action notable sur l'entraînement de l'UrX.

L'acide oxalique ajouté à raison de 5 o/o du poids de nitrate d'Ur ne donne pas de précipité. Par addition de soude (une demi-molécule par molécule de nitrate d'urane) on obtient un précipité d'oxalate d'Ur qui dépose progressivement. Ce précipité représente 2,4 o/o de l'Ur et 6 o/o de l'UrX soit un coefficient de 2,5. Ainsi l'anion oxalique a une action favorable pour l'extraction de l'UrX, mais la quantité d'urane précipitée est trop forte pour que l'on puisse baser sur cette méthode un procédé pratique d'extraction de l'UrX.

L'acide phosphorique ou les phosphates alcalins donnent avec l'Ur un précipité de phosphate d'Ur. En présence d'un excès d'urane et pour des solutions légèrement acides ( $\text{pH} = 1$ ) tout l'acide phosphorique est précipité. Il suffit d'ailleurs de précipiter très peu d'Ur pour entraîner la plus

grande partie de l'UrX. C'est ainsi que l'addition de 0 g. 04 d'acide phosphorique (en  $\text{PO}^4\text{H}^3$ ) dans 100  $\text{cm}^3$  de solution de nitrate d'Ur à 200 g. au litre donne à l'ébullition un précipité représentant 1,7 o/o d'Ur et 87 o/o de l'UrX, soit un coefficient de fractionnement de 51.

Ce résultat est particulièrement intéressant car on peut transformer facilement le phosphate d'Ur en nitrate d'Ur, et recommencer la même opération sur le nitrate d'Ur ainsi enrichi en UrX.

IV. ENTRAINEMENT A L'ALUMINE. — L'hydroxyde d'Al précipite au  $\text{pH} = 4,1$ , il devrait donc pouvoir servir d'entraîneur à l'UrX. En effet, si l'Ur et l'alumine sont en quantité équivalente, on peut précipiter une partie de l'alumine sans entraîner l'urane. C'est ainsi que dans une solution nitrique contenant 0 g. 200 d' $\text{U}^3\text{O}^8$  et 0 g. 200 d' $\text{Al}^2\text{O}^3$  pour 100  $\text{cm}^3$  le premier précipité obtenu par action de la soude ne contient que de l'alumine et entraîne 85 o/o de l'UrX.

Mais pour une extraction pratique d'UrX il importe d'opérer en solution concentrée en nitrate d'Ur, et d'employer le moins possible d'entraîneur.

L'expérience nous montre que pour une solution contenant 200 g. au litre de nitrate d'urane et 10 g. de nitrate d'Al l'urane précipite exempt d'Al et très peu actif, comme dans l'entraînement à l'hydroxyde d'Ur.

Ainsi pour qu'une séparation d'éléments à pH de précipitation très voisins soit possible, il est nécessaire que les éléments à séparer soient en quantité équivalente.

V. ENTRAINEMENT A L'HYDROXYDE FERRIQUE. — L'hydroxyde ferrique commence à précipiter au  $\text{pH} = 2$  et donne très facilement des solutions colloïdales.

Par ébullition le colloïde ferrique floccule et on peut alors le filtrer sans difficulté. La différence de pH de précipitation

des hydroxydes d'Ur et de fer est assez grande pour permettre une séparation facile.

Nous avons d'ailleurs employé cette méthode pour la purification de nitrate d'Ur contenant des sels ferriques.

On ajoute progressivement de l'ammoniaque ou de la soude à la solution, jusqu'à ce que le pH de celle-ci soit compris entre 2,6 et 2,8. Il faut agiter vigoureusement la solution entre chaque addition d'alcali pour que tout le précipité d'Ur se redissolve, il est nécessaire de faire bouillir la solution pour obtenir un précipité qui puisse être filtré aisément. Le précipité obtenu est exempt d'Ur et le filtrat ne contient plus de Fe, on a ainsi réalisé très simplement une séparation Fe, Ur. Pour l'entraînement de l'UrX par les précipités d'hydroxyde ferrique nous avons fait quelques essais systématiques dont les résultats sont donnés ci-dessous :

*Entraînement d'UrX par l'hydroxyde ferrique dans 250 cm<sup>3</sup> de nitrate d'Ur à 200 g. au litre contenant 1 o/o de nitrate ferrique. La soude ajoutée est exprimée en centimètres cubes de soude normale.*

| Nos | Soude | pH   | Composition du ↓                     |                                     | Rendement |
|-----|-------|------|--------------------------------------|-------------------------------------|-----------|
|     |       |      | g. de Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | g. de U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> |           |
| 1   | 0     | 1,6  | 0                                    | 0                                   | 0         |
| 2   | 10    | 2,3  | 0,034                                | 0                                   | 18        |
| 3   | 20    | 2,6  | 0,008                                | 0                                   | 65        |
| 4   | 30    | 2,8  | 0,145                                | 0                                   | 90        |
| 5   | 40    | 2,85 | 0,198                                | 0,057                               | 90        |
| 6   | 50    | 2,95 | 0,198                                | 0,486                               | 92        |
| 7   | 60    | 3,05 | 0,198                                | 1,852                               | 91        |

Le pH a été mesuré après ébullition, filtration et refroidissement. Les résultats donnés dans ce tableau permettent de conclure que, dès qu'il y a précipitation d'hydroxyde

ferrique, il y a entraînement d'UrX. Lorsque tout l'hydroxyde est précipité le rendement atteint son maximum. Si l'on continue l'addition d'alcali il y a précipitation d'hydroxyde d'Ur mais cette précipitation n'augmente que très peu le rendement de l'opération.

Le fait qu'il y a entraînement de l'UrX bien avant que le pH 3,5 soit atteint est assez surprenant si l'on se rappelle que 3,5 est le pH de précipitation de l'hydroxyde de Th isotope de l'UrX ; mais il faut considérer qu'il s'agit d'un phénomène d'adsorption sur de l'hydroxyde ferrique et qu'à la surface d'une substance adsorbante les conditions sont tout à fait différentes de celles qui existent dans la solution où l'adsorption est réalisée.

VI. DISSOLUTION DE L'UrX ET DE L'Ur DANS LES SOLUTIONS DE CARBONATES ALCALINS. — L'UrX est un isotope du Th et le Th comme l'Ur forme avec les carbonates alcalins des carbonates doubles solubles.

On applique généralement cette propriété dans le but de séparer le Th ou l'Ur de corps insolubles en solutions de carbonates alcalins. Si l'on emploie cette réaction dans le but de séparer le fer du Th, on constate que le précipité de carbonate ferrique obtenu adsorbe fortement le Th.

Comme il est de règle dans tous les phénomènes d'adsorption, le pourcentage de Th ainsi adsorbé, par rapport au Th initialement en solution, augmente si l'on diminue la concentration en Th. Ainsi on peut s'expliquer facilement qu'une solution nitrate d'Ur, UrX + nitrate ferrique traitée par les carbonates alcalins en excès, donne un précipité de carbonate ferrique qui retient la plus grande partie de l'UrX, puisque l'UrX isotope du Th est à une concentration de l'ordre de  $10^{-10}$  g. au litre.

Cette adsorption dépend beaucoup des conditions expérimentales : concentration des carbonates alcalins et du nitrate d'Ur ; dans quelques-uns de nos essais, les pourcentages

d'UrX retenus par les précipités de carbonate ferrique ont varié de 50 à 100 o/o.

D'ailleurs cette propriété d'adsorption de l'UrX n'appartient pas seulement à l'hydroxyde et au carbonate ferrique mais aussi à l'hydroxyde et au carbonate de La et probablement à tous les précipités de grande surface.

Nous n'avons pas fait l'étude systématique de cette question car nous cherchions au contraire un procédé pour séparer le fer de l'UrX.

Nous avons essayé la précipitation du fer par les sulfures alcalins, car ces réactifs présentaient l'avantage de précipiter entièrement les sels de fer sans gêner la dissolution des sels d'Ur.

L'expérience montre que le sulfure de fer précipité en milieu de carbonate alcalin ne retient pas l'UrX.

Nous avons fait nos essais sur une solution de nitrate d'Ur + nitrate ferrique enrichie en UrX. Pour chaque essai nous prélevions 50 cm<sup>3</sup> de solution soit 0 g. 2615 d'U<sup>3</sup>O<sup>8</sup> et 0 g. 2050 de Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, que nous ajoutions aux réactifs nécessaires : 10 g. de sesquicarbonate d'Am, 25 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque concentrée et 2 g. de sulfure d'Am et nous complétions le volume de la solution à 250 cm<sup>3</sup>.

La précipitation des sels ferriques en sulfures est le phénomène principal de la méthode. Si l'on supprime le sulfure d'Am on inverse complètement les résultats. Le rendement de l'opération (pourcentage d'UrX passé en sol.) tombe de 100 o/o à 5 o/o.

Avec le sesquicarbonate d'Am il est nécessaire d'ajouter un excès d'ammoniaque destiné à transformer en carbonate le bicarbonate qui rentre dans sa composition. Sans addition d'ammoniaque le rendement n'est plus que de 73 o/o.

On peut d'ailleurs remplacer le mélange sesquicarbonate d'Am + ammoniaque par du carbonate de soude qui donne le même rendement 100 o/o.

Les anions qui donnent des sels insolubles avec le Th gênent la dissolution de l'UrX.

C'est ainsi que si l'on ajoute dans les conditions de l'essai type 1 g. de phosphate monobasique d'Am, le rendement est de 74,6 o/o, et avec 1 g. de fluorure d'Am il est de 96 o/o.

Si le nitrate d'Ur est en solution concentrée, le rendement diminue, c'est ainsi que si l'on ajoute à l'essai type 15 g. de nitrate d'Ur le rendement n'est plus que de 76 o/o:

En résumé la dissolution de l'UrX par les solutions de carbonates alcalins qui était impossible en présence de sels ferriques est applicable si l'on précipite ces sels sous forme de sulfures.

Dans ce dernier cas la dissolution sera néanmoins gênée par la présence d'ions phosphoriques ou par une trop grande concentration en nitrate d'urane.

VII. APPLICATION. — Les résultats donnés dans cette étude nous ont conduit à imaginer deux nouvelles méthodes d'extraction de l'UrX.

1<sup>o</sup> *Entraînement de l'UrX par les précipités d'hydroxyde ferrique.* — La solution de nitrate d'urane à 200 g. au litre est additionnée de 2 g. de nitrate ferrique par litre. De l'ammoniaque est ajoutée jusqu'à ce que le pH de la solution soit voisin de 3. On porte à l'ébullition jusqu'à ce que l'hydroxyde ferrique obtenu soit entièrement précipité. On filtre et le précipité est dissout par HCl. La solution obtenue peut être retraitée par la même méthode si cette solution contient beaucoup d'Ur. Sinon, on pourra appliquer la méthode de dissolution de l'UrX par les carbonates alcalins avec précipitation de sels ferriques en sulfures. Pour éviter toute perte en UrX, le précipité de sulfure de fer devra être redissout par HCl et traité à nouveau par le mélange carbonate + sulfure d'ammonium.

Les deux solutions de carbonates ainsi obtenues seront

décomposées par ébullition s'il s'agit de carbonate d'Am ou par les acides dans le cas de carbonate de soude ou de potasse. Les solutions ainsi obtenues seront précipitées par l'ammoniaque. L'uranate d'Am précipité sera dissout par  $\text{NO}^3\text{H}$  et sur le nitrate d'Ur ainsi obtenu, on pourra recommencer le même cycle d'opérations jusqu'à l'obtention du produit à la concentration désirée.

Nous avons utilisé cette méthode à plusieurs reprises et elle nous a toujours donné des résultats satisfaisants.

2° *Précipitation fractionnée de phosphate d'Ur.* — Nous avons signalé que l'entraînement de l'UrX par le phosphate d'Ur était particulièrement favorable : rendement 87 o/o pour une précipitation d'Ur de 1,7 o/o.

On peut facilement transformer le phosphate d'Ur en hydroxyde par ébullition avec la soude et après avoir redissout l'hydroxyde d'Ur par  $\text{NO}^3\text{H}$ , recommencer sur le nitrate d'Ur ainsi enrichi en UrX, une nouvelle précipitation par l'acide phosphorique. Pour que cette précipitation puisse être faite il est nécessaire de neutraliser la solution de nitrate d'Ur jusqu'au  $\text{pH} = 1$ .

## CHAPITRE IV

### ENTRAÎNEMENT DU RADIOACTINIUM

I. INTRODUCTION. — Le RdAc est un isotope du thorium de période 18,9 jours qui se forme directement par désintégration de l'Ac.

La matière première du RdAc est donc l'Ac qui se trouve toujours associé avec les terres rares. Quand le produit d'Ac contient déjà du Th il sera nécessaire de l'éliminer si l'on désire avoir du RdAc exempt de Th.

Pour cette opération on pourra employer une réaction permettant de séparer le Th des terres rares par exemple :

- précipitation par l'eau oxygénée,
- précipitation par le thiosulfate de Na,
- précipitation par l'iodate de K, etc...

Lorsque le RdAc se sera reformé on pourra en faire une nouvelle extraction.

Si l'on a à sa disposition un produit d'Ac concentré dans peu de matière on pourra utiliser avec profit les méthodes indiquées ci-dessus en ajoutant quelques traces de Th ou d'un élément entraîneur qui précipite dans les mêmes conditions que le Th dans les réactions signalées.

C'est ainsi que l'on ajoutera du cérium dans la précipitation par l'eau oxygénée et de l'Al dans la précipitation au thiosulfate de Na.

Nous avons eu à traiter à plusieurs reprises des quantités importantes de matière (1 kg. de nitrate de La actinifère) pour en extraire le RdAc qui devait être fixé sur quelques milligrammes de produit.

Les méthodes indiquées précédemment donnent de bons résultats pour le traitement de quelques grammes de nitrate de LaAc, mais leur application devient difficile lorsque l'on opère sur de plus grandes quantités.

En effet la quantité d'entraîneur nécessaire pour extraire le RdAc est alors très supérieure à quelques milligrammes et il faut faire une nouvelle extraction du RdAc dans l'entraîneur choisi.

Il importe donc de choisir un entraîneur qui puisse être très facilement remis en solution et qui permette de faire une nouvelle extraction.

Nous avons fait dans ce but de nombreux essais pour établir une méthode pratique d'extraction du RdAc. Ces essais sont basés sur le fait que l'hydroxyde de Th (isotope du RdAc) précipite au pH 3,5 alors que l'hydroxyde de La précipite au pH 8,4.

Cette différence importante entre les pH de précipitation devait permettre une séparation facile en fixant le RdAc sur un entraîneur convenablement choisi.

Si l'on examine le tableau des pH des hydroxydes métalliques tel qu'il a été donné par Britton dans son livre *Hydrogen Ions* on constate que de nombreux hydroxydes précipitent entre le Th et le La.

En principe tous ces hydroxydes doivent pouvoir entraîner le RdAc. Nous avons vérifié cette hypothèse pour les hydroxydes de Cu, de Zn, de Cd, de Ni; nous avons choisi ces corps de préférence à d'autres parce qu'ils donnent des hydroxydes solubles dans un excès d'ammoniaque ou de soude, et qu'il est ainsi facile de les éliminer.

Le RdAc se formant à partir des sels de LaAc il était intéressant d'étudier l'entraînement du RdAc par les précipités d'hydroxyde de La. L'hydroxyde de La précipite après l'hydroxyde de Th, ce qui permet une extraction facile de RdAc et c'est finalement sur cet entraîneur que nous avons fixé notre choix.

Il était d'autre part utile d'étudier l'entraînement du RdAc par l'hydroxyde ferrique. En effet les produits de LaAc contiennent souvent des sels de fer et l'hydroxyde ferrique qui précipite au pH 2 se concentre avec le RdAc dans la méthode d'entraînement aux hydroxydes.

Il devient nécessaire d'éliminer ces sels de fer et nous avons à cet effet mis au point une méthode de séparation du RdAc par traitement au mélange de sulfures et carbonates alcalins dans lequel le RdAc se dissout alors que le fer précipite en sulfure de fer inactif.

Nous avons vu au chapitre des mesures que le dosage du RdAc présentait quelques difficultés ; aussi nous avons préféré faire nos essais en remplaçant le RdAc par un autre isotope du Th : l'UrX.

L'UrX a été extrait d'une solution de nitrate d'urane et a été fixé sur du nitrate de La. Pour extraire l'UrX de cette solution de nitrate de La on se trouve dans les mêmes conditions chimiques que pour extraire le RdAc d'une solution de nitrate de LaAc.

Lorsqu'un essai fait avec de l'UrX nous avait donné un résultat intéressant nous faisons un essai similaire avec un produit de RdAc et la comparaison des résultats a toujours été satisfaisante.

II. PRÉPARATION D'UNE SOLUTION DE NITRATE DE La, UrX. — Nous sommes partis d'une solution de 5 kg. de nitrate d'urane dans l'éther. Cette solution avait servi déjà à plusieurs reprises pour l'extraction de l'UrX et nous avons vérifié qu'elle ne contenait plus de quantité pondérable de Th.

Cette solution éthérée est agitée avec 50 cm<sup>3</sup> d'eau par litre d'éther et sur la solution aqueuse séparée par décantation on effectue un épuisement à l'éther. La solution aqueuse est ensuite évaporée. Elle contient environ 100 g. de nitrate d'urane et 95 o/o de l'UrX contenu primitivement dans la solution éthérée.

On ajoute 5 g. de nitrate de La et on précipite le tout par un très léger excès d'ammoniaque. On verse progressivement de l'acide fluorhydrique jusqu'à dissolution complète du précipité d'Ur; le La a précipité sous forme de fluorure. On peut suivre cette dissolution car le précipité d'Ur est jaune et le fluorure de La est blanc, il faut ajouter FH avec ménagement car le fluorure de La est légèrement soluble dans FH.

On filtre le fluorure de La qui retient toujours un peu d'Ur. Il suffit d'agiter ce précipité de fluorure avec de l'eau pour que le précipité d'Ur se dissolve. On filtre le fluorure de La et on le transforme en sulfate par attaque à l'acide sulfurique concentré et chaud.

Les sulfates sont traités par la soude concentrée à l'ébullition et après filtration et lavage du précipité on dissout l'hydroxyde de La par  $\text{NO}^3\text{H}$  dilué. Dans toutes ces opérations l'UrX a suivi le La et l'on a ainsi obtenu une solution de nitrate de La, UrX.

III. ENTRAÎNEMENT AU CUIVRE. — On ajoute à 50 cm<sup>3</sup> de solution de nitrate de La, UrX (0 g. 550 en  $\text{La}^2\text{O}^3$ ) une solution de nitrate de Cu (0 g. 165 en CuO). De la soude diluée a été ajoutée pour produire un précipité tout en laissant du cuivre en solution. Cette condition est facile à réaliser car les sels de Cu en solution et en précipité donnent une coloration bleue.

Le mélange est mis à bouillir une demi-heure puis filtré; le précipité ne contient que des traces de La et une partie du Cu (0 g. 100 en CuO).

Ce précipité a retenu 97 o/o de l'UrX en solution primitivement.

Le pH du filtrat est de 5, ce filtrat traité par l'ammoniaque donne un précipité de La sensiblement inactif.

IV. ENTRAÎNEMENT AU ZINC. — On ajoute à 50 cm<sup>3</sup> de solution de nitrate de La, UrX (0 g. 550 en  $\text{La}^2\text{O}^3$ ) une solution de nitrate de zinc (0 g. 300 en ZnO).

On ajoute de la soude diluée pour produire un précipité. Les sels de zinc étant incolores nous avons dû nous baser sur la mesure du pH pour ajouter suffisamment de soude afin de précipiter partiellement l'hydroxyde de zinc mais sans excès afin d'éviter la précipitation du La. C'est ainsi qu'après la dernière addition de soude le pH du mélange était de 5,1, inférieur à 5,2 qui est le pH de fin de précipitation de l'hydroxyde de zinc.

Nous avons d'ailleurs vérifié sur le filtrat qu'il restait du zinc en solution. Le mélange est mis à bouillir une demi-heure puis filtré ; le précipité ne contient que des traces de La et une partie du zinc (0,147 en ZnO).

Le précipité a retenu 96 o/o de l'UrX primitivement en solution. Ce filtrat précipité par la soude donne un précipité de La sensiblement inactif.

V. ENTRAÎNEMENT AU CADMIUM. — On ajoute à 50 cm<sup>3</sup> de solution de nitrate de La, UrX (0,550 en La<sup>2</sup>O<sup>3</sup>) une solution de chlorure de Cd (0,29 en CdO).

De la soude diluée a été ajoutée pour produire un précipité, le pH est alors de 6,4 inférieur au pH de fin de précipitation de l'hydroxyde de Cd 6,7.

Le mélange est mis à bouillir une demi-heure puis filtré. Le précipité calciné pèse 0 g. 150 et a retenu 97 o/o de l'UrX primitivement en solution, mais il est constitué par un mélange de 45 o/o de CdO et de 55 o/o de La<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. Les pH de précipitation des hydroxydes de Cd et de La sont trop voisins pour permettre une séparation facile.

VI. ENTRAÎNEMENT AU NICKEL. — On ajoute à 50 cm<sup>3</sup> de solution de nitrate de La, UrX (0 g. 550 en La<sup>2</sup>O<sup>3</sup>) une solution de chlorure de Ni (0 g. 300 en NiO).

Le mode opératoire est identique à ce qui a été indiqué précédemment. Le précipité 0 g. 072 renferme 60 o/o de NiO pour 40 o/o de La<sup>2</sup>O<sup>3</sup> et 98 o/o de l'UrX primitivement en solution.

Comme dans l'essai précédent les pH de précipitation des hydroxydes de Ni et de La sont trop voisins pour permettre une séparation facile. Le pH du filtrat était de 6,5 inférieur au pH de fin de précipitation de l'hydroxyde de Ni.

VII. ENTRAÎNEMENT AU LANTHANE. — On ajoute à 50 cm<sup>3</sup> de solution de nitrate de La du nitrate de La soit au total 2,1 g. en La<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.

La première addition de soude donne un précipité qui renferme 4 o/o de La et 97 o/o d'UrX.

Ainsi le lanthane peut servir d'entraîneur au RdAc, le lanthane qui est ainsi précipité contient proportionnellement moins d'Ac qu'avant la précipitation ; néanmoins il est nécessaire de récupérer l'Ac entraîné.

Pour effectuer cette séparation et pour concentrer à nouveau le RdAc nous avons utilisé le traitement au mélange sulfure + carbonate alcalin.

Nous examinerons ce procédé dans les pages suivantes.

On peut également, et c'est la méthode qui a été utilisée par de nombreux auteurs, redissoudre le précipité obtenu et sur la solution faire un nouveau traitement par précipitation fractionnée de l'hydroxyde de La et ainsi jusqu'à l'obtention du produit à la concentration désirée.

D'un traitement au suivant, on concentre le RdAc et on élimine progressivement l'Ac.

Nous avons étudié l'entraînement par le La de préférence aux autres terres rares parce que les produits d'Ac sont finalement concentrés avec du lanthane. Toutefois lorsque la concentration d'un produit de terres rares actinifères n'est pas très poussée il peut exister encore un pourcentage important d'autres terres dont les pH de précipitation des hydroxydes sont inférieurs à celui du La = 8,4 ; ces pH étant néanmoins supérieurs à 3,5 : pH de précipitation de l'hydroxyde de Th, ces autres terres peuvent également servir d'entraîneur au RdAc.

VIII. ENTRAÎNEMENT A L'HYDROXYDE FERRIQUE. — Au début de nos recherches sur le RdAc nous avons choisi comme entraîneur l'hydroxyde ferrique. Ce corps nous avait donné quelques bons résultats mais aussi des résultats négatifs.

Nous avons alors fait quelques essais systématiques qui nous ont conduit aux conclusions suivantes.

Pour que le rendement soit bon il est nécessaire que tout l'hydroxyde ferrique soit précipité. Cette condition n'est satisfaite que si un peu de La est également précipité. On se trouve alors à effectuer une séparation : Fe, Th, La. Le produit n'est pas alors suffisamment concentré pour que l'on puisse ajouter un peu de Th et utiliser une précipitation spécifique du Th ; il est alors nécessaire d'éliminer le Fe en fixant le RdAc sur le La.

Les méthodes de séparation des terres rares des autres éléments sont basées sur l'insolubilité des fluorures ou des oxalates.

Pour le cas qui nous intéresse ces méthodes sont longues car il est nécessaire de remettre les terres rares sous forme de nitrates pour poursuivre la concentration du RdAc. Nous avons préféré utiliser la méthode de séparation du Th par la formation d'un carbonate double de Th, Am soluble, qui permet de séparer dans une seule opération le RdAc des sels de Fe et de La.

IX. DISSOLUTION DU RdAc DANS LES SOLUTIONS DE CARBONATES ALCALINS. — Nous avons étudié séparément l'adsorption du carbonate double de RdAc, Am par le sulfure de fer et par le carbonate de La.

Pour les composés de fer nous avons déjà fait de nombreux essais pour les traitements d'UrX et les conclusions données à ce chapitre sont également applicables au cas du RdAc.

Si le fer est précipité à l'état de carbonate ou d'hydroxyde ferrique il retient la majeure partie du RdAc.

Par contre si le fer est précipité sous forme de sulfure tout le RdAc passe en solution.

D'autre part, les conclusions qui seront données ultérieurement pour l'adsorption sur le carbonate de La en présence de phosphates ou de fluorures ou d'alcalis sont également applicables au cas du sulfure de fer, en remarquant toutefois qu'à poids égal l'adsorption est beaucoup plus faible pour le sulfure de fer que pour le carbonate de La.

Le carbonate et l'hydroxyde de La possèdent de grandes propriétés d'adsorption, et au cours d'un traitement nous avons obtenu des résultats tout à fait contradictoires en négligeant leur influence.

Aussi nous avons été amenés à faire sur une solution de La, UrX quelques essais systématiques qui nous ont permis de juger l'importance de certains facteurs expérimentaux et de préciser la méthode à suivre pour séparer le La du RdAc.

Notre solution de nitrate de LaUrX contenait 4 g. 14 de  $\text{La}^2\text{O}_3$  au litre et pour chaque essai nous prélevions 50  $\text{cm}^3$  qui étaient versés dans des solutions de carbonates alcalins.

Nous avons tout d'abord recherché l'influence de la concentration en carbonates alcalins.

| Volume<br>de la<br>solution | Poids<br>de $\text{CO}^3\text{Na}^2$ | Concentration<br>de $\text{CO}^3\text{Na}^2$<br>en g. par l. | o/o d'UrX<br>passé<br>en solution |
|-----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| 250 $\text{cm}^3$<br>2 000  | 10 g.<br>10                          | 40<br>5                                                      | 80<br>4                           |

Ainsi l'expérience montre que la concentration en carbonate joue un très grand rôle. Pour une même quantité de carbonate de soude une variation de concentration de 8 à 1 fait passer le rendement de 80 à 4 o/o. On peut se demander si en augmentant la quantité de carbonate tout en conservant la même concentration on modifie le rendement.

| Volume de la solution | Poids de $\text{CO}_3\text{Na}^2$ | Concentration de $\text{CO}_3\text{Na}^2$ en g. par l. | o/o d'UrX passé en solution |
|-----------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 250 cm <sup>3</sup>   | 10 g.                             | 40                                                     | 80                          |
| 2 500                 | 100                               | 40                                                     | 97                          |

L'expérience montre qu'à concentration égale le rendement augmente avec la quantité de carbonate.

Si l'on augmente à la fois la quantité de carbonate et la concentration le rendement augmente beaucoup.

| Volume de la solution | Poids de sesquicarbonate d'Am | Concentration en g. par l. de sesquicarbonate d'Am | o/o d'UrX passé en solution |
|-----------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------|
| 250 cm <sup>3</sup>   | 10 g.                         | 40                                                 | 1                           |
| 250                   | 50                            | 200                                                | 49                          |

D'autre part, les rendements varient suivant que l'on emploie du carbonate de soude, du carbonate de potasse, du carbonate d'Am.

|                       | Volume de la solution | Poids de carbonate | Concentration des carbonates en g. par l. | o/o d'UrX passé en solution |
|-----------------------|-----------------------|--------------------|-------------------------------------------|-----------------------------|
| Carbonate de soude.   | 250 cm <sup>3</sup>   | 10 g.              | 40                                        | 80                          |
| Carbonate de potasse. | 250                   | 10                 | 40                                        | 88                          |
| Sesquicarbonate d'Am. | 250                   | 10                 | 40                                        | 1                           |

Ainsi c'est le carbonate d'Am qui à poids égal est le moins favorable à la solubilité du Th et de ses isotopes. Mais il

faut remarquer que le sesquicarbonate d'Am commercial correspond approximativement à la formule :



Il est donc constitué par un mélange de bicarbonate d'Am et de carbonate d'Am. Or nous avons prouvé que les bicarbonates sont défavorables à la dissolution de l'UrX.

| Volume de la solution      | Poids de $\text{CO}^3\text{K}^2$ | Poids de $\text{CO}^3\text{KH}$ | o/o d'UrX en solution |
|----------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 250 cm <sup>3</sup><br>250 | 10 g.<br>0                       | 0 g.<br>10                      | 88<br>5               |

En ajoutant au sesquicarbonate d'Am la quantité d'ammoniaque théoriquement nécessaire pour neutraliser le bicarbonate qui rentre dans la composition du sesquicarbonate d'Am on augmente beaucoup le rendement.

| Volume de la solution      | Poids de sesquicarbonate d'Am | Ammoniaque en $\text{NH}^3$ | o/o d'UrX en solution |
|----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| 250 cm <sup>3</sup><br>250 | 10 g.<br>10                   | 0<br>1,6                    | 1<br>51               |

Le rendement est ainsi du même ordre de grandeur que pour le carbonate de soude et le carbonate de K.

Nous avons également vérifié qu'un excès d'alcali fixe était défavorable à la dissolution de l'UrX.

| Volume de la solution      | Poids de $\text{CO}^3\text{Na}^2$ | Poids de NaOH | o/o d'UrX en solution |
|----------------------------|-----------------------------------|---------------|-----------------------|
| 250 cm <sup>3</sup><br>250 | 10 g.<br>10                       | 0 g.<br>8     | 80<br>9               |

Par contre un excès d'ammoniaque favorise la dissolution de l'UrX dans le cas du sesquicarbonate d'Am.

| Volume de la solution | Poids de sesquicarbonate d'Am | Poids de $\text{NH}^3$ | o/o d'UrX en solution |
|-----------------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------|
| 250 cm <sup>3</sup>   | 10 g.                         | 0 g.                   | 1                     |
| 250                   | 10                            | 1,4                    | 51                    |
| 250                   | 10                            | 3                      | 77                    |
| 250                   | 10                            | 5                      | 87                    |
| 250                   | 10                            | 10                     | 67                    |

On peut remarquer que le rendement augmente avec la quantité d'ammoniaque ajoutée. Mais pour un trop grand excès le rendement diminue légèrement.

L'addition de sulfure d'Am est également favorable à la dissolution des isotopes du Th, mais cette action est due uniquement à l'ammoniaque qui rentre dans la composition du sulfure d'Am.

Le fait d'ajouter à la solution de carbonate alcalin un sel de Zr qui donne comme le Th des carbonates doubles solubles, diminue le rendement.

| Volume de la solution | Poids de $\text{CO}^3\text{Na}^2$ | Poids de Zr en $\text{ZrO}^2$ | o/o d'UrX passé en solution |
|-----------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 250 cm <sup>2</sup>   | 10 g.                             | 0 g.                          | 80                          |
| 250                   | 10                                | 0,145                         | 69                          |

En opérant à chaud on diminue légèrement le rendement ; c'est ainsi que dans le cas du carbonate de K le rendement passe de 88 à 76 o/o.

La présence de phosphates ou de fluorures est nuisible à la dissolution de l'UrX.

| Observations                              | Volume de la solution | Poids de sesquicarbonate d'Am | Poids de $\text{NH}_3$ | o/o d'UrX passé en solution |
|-------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|
| Essai type                                | 250 cm <sup>3</sup>   | 10 g.                         | 5 g.                   | 87                          |
| 1 g. de phosphate monobasique en solution | 250                   | 10                            | 5                      | 1,5                         |
| 1 g de fluorure d'Am en solution          | 250                   | 10                            | 5                      | 55,5                        |

L'action défavorable des ions phosphoriques et fluorhydriques est justifiée par l'insolubilité du phosphate de Th et du fluorure de Th.

Si dans un traitement on désire employer la méthode de dissolution des isotopes du thorium, dans les solutions de carbonates alcalins, il faudra vérifier l'absence d'ions phosphoriques ou fluorhydriques.

X. APPLICATION. — Nous avons fait de nombreux traitements de terres rares actinifères afin d'en extraire le RdAc, en utilisant comme entraîneur l'hydroxyde ferrique, l'hydroxyde cuivrique, les hydroxydes de terres rares et c'est finalement à ce dernier entraîneur que nous avons donné la préférence.

En effet, l'hydroxyde ferrique présente l'inconvénient de donner facilement des solutions colloïdales qui gênent les filtrations; avec cet entraîneur il est néanmoins nécessaire de précipiter un peu de terres rares, de telle sorte qu'il est préférable d'utiliser comme entraîneur les terres rares elles-mêmes.

Nous avons fait un essai d'entraînement avec l'hydroxyde cuivrique, car nous escomptions que celui-ci ne devait pas entraîner de terres rares; mais l'expérience nous a montré que si l'on ajoute seulement 5 o/o de nitrate de Cu par rapport au nitrate de terres rares, il est impossible d'obtenir une précipitation partielle de l'hydroxyde cuivrique exempt

de terres rares. De telle sorte que cette méthode ne présente pas d'avantage sur l'entraînement aux terres rares.

Pour préciser les conditions expérimentales de cette méthode nous donnons ci-dessous quelques détails sur le mode opératoire.

La solution de terres rares actinifères (300 g. en oxyde de terres rares) a été diluée à 10 litres ; la solution est continuellement agitée et on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à début de précipitation ; on porte à l'ébullition pendant 3 heures. Une prise d'essai est prélevée pour vérifier que le pH est supérieur à 3,5. On filtre à chaud et le précipité est dissout sur filtre par de l'acide chlorhydrique. La proportion de terres rares précipitées peut varier d'une opération à l'autre ; le pourcentage minimum que nous avons obtenu au cours de nos travaux a été de 20/o.

Pour extraire le RdAc ainsi concentré dans ce produit on verse la dissolution chlorhydrique dans une solution contenant du sulfure d'Am, du sesquicarbonate d'Am et de l'ammoniaque.

Le sulfure d'Am est ajouté pour précipiter sous forme de sulfures les sels ferriques qui ont été entraînés si la solution-mère de terres rares actinifères en contenait.

En l'absence de sels ferriques on peut supprimer le sulfure d'Am. On prépare une solution contenant 40 g. de sesquicarbonate d'ammoniaque et 100 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque concentrée par litre d'eau distillée, et l'on emploie un litre de cette solution par gramme d'oxyde de terres rares de la solution chlorhydrique.

Dans ces conditions une grande partie du RdAc passe en solution (85 o/o) et 99 o/o des terres rares sont précipitées. On filtre, et on concentre ce filtrat à l'ébullition ; l'ammoniaque est ainsi évaporée et le carbonate d'Am progressivement décomposé.

Nous ajoutons un sel de Zr pour éviter de manipuler une

grande quantité de liquide avec trop peu de matière pondérable.

Les sels de Zr forment avec le carbonate d'ammoniaque un sel double qui est aussi décomposé par l'ébullition. Lorsque le filtrat est suffisamment concentré on ajoute de l'HCl pour décomposer complètement les carbonates restant encore en solution, on filtre s'il y a lieu (notamment lorsque l'on a ajouté du sulfure d'Am il y a précipitation de S).

La solution filtrée est finalement précipitée par l'ammoniaque décarbonatée. Cette précipitation est répétée 2 à 3 fois pour éliminer complètement l'AcX entraîné ou formé au cours de ces opérations.

Lorsque cette séparation est faite on traite sur filtre le précipité d'hydroxyde de Zr et de terres rares par de l'acide FH dilué au dixième qui dissout le Zr et laisse les terres rares sur le filtre sous forme de fluorures insolubles.

Le RdAc reste fixé sur ces fluorures et moins de 1 o/o passe dans la solution fluorhydrique, on calcine ces fluorures dans un creuset de platine et le produit obtenu qui contient le RdAc ne pèse que quelques milligrammes.

---

## CHAPITRE V

### ENTRAÎNEMENT DE L'ACTINIUM

I. INTRODUCTION. — L'Ac découvert en 1899 par A. Debierne s'apparente aux terres rares par ses propriétés chimiques. La classification de Mendélieff le classe d'ailleurs sur la même rangée verticale, immédiatement au-dessous des terres rares. On l'extrait des minerais avec les terres rares, et l'on est finalement amené à opérer un fractionnement pour obtenir des produits concentrés d'Ac. Nous avons étudié au début de nos recherches l'entraînement de l'Ac par des précipités de  $\text{SO}^4\text{Ba}$ . C'est le phénomène qui justifie la présence de l'Ac dans les fractionnements de Ba, Ra. Toutefois cette méthode pouvant difficilement convenir pour concentrer l'Ac dans les terres rares nous avons essayé d'autres modes de fractionnement :

Précipitation de sulfates doubles de terres rares et d'alcali. Cristallisation de sulfate de La. Précipitation fractionnée d'hydroxyde de La, Ac. Précipitation de sels basiques (tartrate de La et borate de La).

Nous avons également examiné l'entraînement de l'Ac par les hydroxydes de Fe et de Cr et par les charbons actifs. Dans un but théorique nous avons étudié la précipitation fractionnée des hydroxydes de La, Ac + Mg et de La, Ac + Mn.

II. ENTRAÎNEMENT DE L'Ac PAR LE  $\text{SO}^4\text{Ba}$ . — Les entraînements par les précipités de sulfate de Ba ont été l'objet de nombreuses études. Le  $\text{SO}^4\text{Ba}$  précipité de grande surface,

adsorbe de nombreuses substances notamment les sels métalliques : Fe, Ni, etc.

L'entraînement des sels de terres rares retient particulièrement l'attention, car pour ces corps l'adsorption est très forte. Nous avons obtenu dans des conditions déterminées des adsorptions de sels de La allant jusqu'à 15 o/o du poids de  $\text{SO}^4\text{Ba}$ . Le sulfate de La donne avec les sulfates alcalins des sels doubles bien définis; on peut supposer qu'il en est de même avec le  $\text{SO}^4\text{Ba}$ . Pour justifier cette hypothèse nous avons fait les spectres d'absorption des rayons X sur les produits obtenus et nous avons procédé à quelques essais d'électrophorèse. Les résultats obtenus ne permettent pas de donner une conclusion définitive. Ce phénomène obéit d'ailleurs aux lois d'adsorption et quelle que soit la cause de cet entraînement (adsorption ou formation de sels doubles) cette propriété, très importante, est encore plus marquée pour l'Ac que pour les terres rares. On constate en effet que les terres rares actinifères entraînées par les précipités de  $\text{SO}^4\text{Ba}$  sont plus actives que précédemment, ce qui indique que l'Ac est entraîné davantage que les terres rares. Les phénomènes d'adsorption sont en général assez bien représentés par la loi de Freundlich qui, toutefois, ne mentionne pas l'effet de saturation de l'adsorbant :  $C_s = KC_l^m$ .

$C_s$  concentration de la substance adsorbée dans l'adsorbant.

$C_l$  concentration de la substance adsorbée en solution.

$K, m$ , constantes et  $m < 1$ .

Les concentrations  $C_s$  et  $C_l$  sont prises à l'équilibre d'adsorption.

Pour guider nos recherches nous avons admis que la loi de Freundlich pouvait s'appliquer dans l'entraînement des sels de La, Ac par les précipités de  $\text{SO}^4\text{Ba}$ . La discussion mathématique de l'équation de Freundlich permet alors de tirer quelques conclusions pratiques que nous avons cherché à vérifier.

Pour examiner l'influence des différents facteurs on a intérêt à mettre l'équation sous la forme suivante. Posons :

$$C_s = \frac{y}{q},$$

$q$  = quantité d'adsorbant en grammes par unité de volume ;  
 $y$  = quantité de matière adsorbée par les  $q$  g. d'adsorbant ;

$y_0$  = quantité de matière par unité de volume avant adsorption :

$$C_l = y_0 - y \quad \frac{y}{q} = K(y_0 - y)^m.$$

Dans une opération pratique d'extraction ce qui intéresse principalement c'est le rendement  $\rho$  :

$$\rho = \frac{y}{y_0} \text{ ou } y = \rho y_0 \quad \rho y_0 = qK(y_0 - y)^m.$$

Posons  $m = \frac{1}{n}$  comme  $m < 1$  on aura :  $n > 1$

$$\rho y_0 = qK(y_0 - y_0\rho)^{\frac{1}{n}}$$

en élevant à la puissance  $n$  les deux membres de l'équation :

$$\rho^n y_0^n = q^n K^n (y_0 - y_0\rho) \quad \rho^n + \frac{q^n K^n}{y_0^{n-1}} \rho - \frac{q^n K^n}{y_0^{n-1}} = 0 \quad (1)$$

La résolution de cette équation est difficile pour une valeur quelconque de  $n$  ; il est plus aisé de discuter l'influence des différents facteurs :  $y$ ,  $q$ , en utilisant une méthode de résolution graphique. Pour cela mettons l'équation sous la forme :

$$\rho^n = \frac{q^n K^n}{y_0^{n-1}} (1 - \rho) \quad (2)$$

La valeur de  $\rho$  satisfaisant à l'équation est l'abscisse du point d'intersection de la courbe  $G(\rho)$  et de la droite  $D(\rho)$  :

$$G(\rho) = \rho^n \quad D(\rho) = \frac{q^n K^n}{y_0^{n-1}} (1 - \rho).$$

Influence de la concentration  $y_0$  : la courbe  $G(\rho) = \rho^n$  reste inchangée quand on fait varier  $y_0$ .

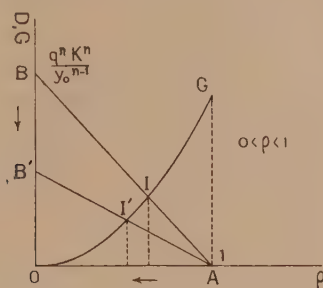


Fig. 6.

La droite  $D(\rho) = \frac{q^n K^n}{y_0^{n-1}} (1 - \rho)$  passe par les points  $A (\rho = 1)$

$(D = 0)$  et  $B(\rho = 0) \left( D = \frac{q^n K^n}{y_0^{n-1}} \right)$ .

Lorsque  $y_0$  augmente le point  $A$  reste fixe, l'ordonnée de  $B$  diminue et le point  $B$  se rapproche de  $0$ ; le point d'intersection  $I$  s'abaisse sur la courbe  $G$  et son abscisse diminue.

1° Par conséquent pour un même poids d'adsorbant par unité de volume le rendement diminue quand la concentration augmente.

En continuant la discussion des équations précédentes on peut en déduire les conclusions suivantes :

2° Pour une même concentration primitive, le rendement croît avec la quantité d'adsorbant ajouté, mais non proportionnellement à cette quantité.

3° Si l'on maintient un rapport constant entre l'adsorbant et le corps adsorbé le rendement augmente avec la concentration mais moins que proportionnellement à cette concentration.

Dans tout ce qui précède nous n'avons considéré que l'adsorption d'un seul corps, or, dans le cas qui nous inté-

resse, nous avons affaire à l'adsorption d'un système binaire composé du La et de l'Ac qui s'apparente étroitement au La.

Mlle L. S. Lévy <sup>(1)</sup> dans une étude très poussée des phénomènes d'adsorption dans les systèmes binaires d'électrolytes a montré que dans le cas de l'adsorption des sels de Cu et de Fe par le bioxyde de Mn, le coefficient  $K$  d'adsorption de l'un des corps était fonction de la concentration de l'autre corps :

$$K = K_0 C^{-p}.$$

En admettant ce résultat pour le problème qui nous occupe on peut en déduire que :

1° L'adsorption du La ne peut être influencée par la présence de l'Ac dont la concentration très faible est de l'ordre de  $10^{-9}$  et les conclusions déduites de la formule de Freundlich doivent être applicables.

2° Au contraire, l'adsorption de l'Ac est considérablement gênée par la présence des sels de La. Pour l'Ac la discussion mathématique des formules est alors très compliquée et sans connaître les valeurs relatives des exposants  $m$  et  $p$  il est impossible d'en déduire des conclusions. Nous verrons cependant que l'expérience confirme pour le La et pour l'Ac les indications données par l'équation de Freundlich.

Nos expériences ont été faites sur une solution neutre de sulfate de La, Ac. Le précipité de  $\text{SO}_4\text{Ba}$  était formé par addition de  $\text{Cl}^2\text{Ba}$ . La solution de chlorure était ajoutée goutte à goutte à la solution de sulfate de La, Ac continuellement agitée. La durée de l'addition était d'environ 2 heures. On laissait la solution au repos 24 heures pour les concentrations moyennes et 48 heures pour les faibles. Les filtrats étaient d'ailleurs conservés, mais nous n'avons jamais observé de précipitations ultérieures. Soit  $f$  le coeffi-

---

(1) Mlle S. LÉVY, *Ann. de Chimie*, 1931.

cient de fractionnement et C la concentration du sulfate de La exprimée en gramme d'oxyde par litre.

L'examen des différents tableaux permet de vérifier les conclusions tirées de la discussion mathématique de la formule de Freundlich.

1° Pour un même poids d'adsorbant à l'unité de volume, le rendement diminue quand la concentration augmente (n° 1 et 2).

2° Pour une même concentration initiale, le rendement croît quand on augmente la quantité d'adsorbant, mais non proportionnellement à cette quantité (n° 3 et 4).

3° Si l'on maintient un rapport constant entre l'adsorbant et le corps adsorbé le rendement augmente avec la concentration, mais moins que proportionnellement à cette quantité (n° 5 et 6).

| Nos | C    | Entraîneur<br>SO <sup>4</sup> Ba<br>en g. par l. | Rapport o/o<br>$\frac{\text{SO}^4\text{Ba}}{\text{La}_2\text{O}_3}$ | Rendement<br>en La | Rendement<br>en Ac | f   |
|-----|------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|-----|
| 1   | 17   | 0,800                                            | 4,7                                                                 | 0,8                | 12                 | 15  |
|     | 1,7  | 0,800                                            | 47                                                                  | 5,5                | 43,5               | 7,9 |
|     | 0,17 | 0,800                                            | 470                                                                 | 45                 | 87                 | 1,9 |
| 2   | 1,7  | 0,08                                             | 4,7                                                                 | 0,7                | 5,7                | 8,2 |
|     | 0,17 | 0,08                                             | 47                                                                  | 2,9                | 16,3               | 5,6 |
| 3   | 1,7  | 0,8                                              | 47                                                                  | 5,5                | 43,5               | 7,9 |
|     | 1,7  | 0,08                                             | 4,7                                                                 | 0,7                | 5,7                | 8,2 |
| 4   | 0,17 | 0,8                                              | 470                                                                 | 45                 | 87                 | 1,9 |
|     | 0,17 | 0,08                                             | 47                                                                  | 2,9                | 16,3               | 5,6 |
| 5   | 1,7  | 0,8                                              | 47                                                                  | 5,5                | 43,5               | 7,9 |
|     | 0,17 | 0,08                                             | 47                                                                  | 2,9                | 16,3               | 5,6 |
| 6   | 17   | 0,8                                              | 4,7                                                                 | 0,8                | 12                 | 15  |
|     | 1,7  | 0,08                                             | 4,7                                                                 | 0,7                | 5,7                | 8,2 |

Ainsi tout se passe comme s'il s'agissait d'une adsorption, mais pour l'Ac le phénomène est plus marqué, ce qui permet d'effectuer une concentration de l'Ac. Le coefficient f

varie d'un essai à l'autre et il est difficile de déduire de ces variations des indications précises. Toutefois  $f$  diminue lorsque le rendement augmente. Nous avons aussi cherché l'influence de l'acidité et des ions  $\text{SO}^4$ .

| Réactif                     | C    | $\text{SO}^4\text{Ba}$ | Rendement<br>Ac | Rendement<br>La | $f$  |
|-----------------------------|------|------------------------|-----------------|-----------------|------|
| $\text{NO}^3\text{H}$ 23,3  | 0,17 | 0,80                   | 87              | 45              | 1,9  |
| $\text{SO}^4\text{Am}^2$ 21 | 0,17 | 0,80                   | 84              | 45              | 1,85 |
|                             | 0,17 | 0,80                   | 95              | 50              | 1,9  |

Ainsi on voit que l'acidité a une influence légèrement défavorable mais que les ions  $\text{SO}^4$  augmentent l'adsorption. Cette conclusion a d'ailleurs été confirmée nettement dans l'essai suivant : dans une solution de nitrate de La, Ac (30 g. de  $\text{La}^2\text{O}^3$  au litre) un précipité de 2 g. de  $\text{SO}^4\text{Ba}$  produit par  $\text{SO}^4\text{Am}^2 + \text{Cl}^2\text{Ba}$  en excès donne un rendement en Ac de 0,8 o/o alors que le même précipité obtenu par  $\text{Cl}^2\text{Ba} + \text{SO}^4\text{Am}^2$  en excès donne un rendement de 4 o/o.

L'influence marquée des ions  $\text{SO}^4$  nous a amené à étudier le comportement de l'Ac dans les précipitations de sulfates doubles de terres rares et d'alcalis. Nous avons constaté que, par addition ménagée de  $\text{SO}^4\text{K}^2$ , on provoquait dans une solution de sulfate ou nitrate de La, Ac, une précipitation lente de sulfates doubles. L'Ac est également entraîné dans ce précipité sans qu'il y ait eu de fractionnement notable entre le La et l'Ac. Par contre, au cours d'un traitement de terres rares actinifères, sur les indications de M. le Professeur Debierne nous avons fait une séparation : terres yttriques, terres cériques, par traitement de la solution par un excès de  $\text{SO}^4\text{K}^2$ . Les terres yttriques qui restent en solution sont complètement inactives. Ainsi dans cette opération l'Ac a suivi les terres cériques précipitées sous forme de sulfates doubles par un excès de  $\text{SO}^4\text{K}^2$ .

Le sulfate de La est moins soluble à chaud qu'à froid. En

portant à l'ébullition une solution de sulfate de La (18 g. de  $\text{La}_2\text{O}_3$  au litre) nous avons obtenu un précipité cristallin contenant 2,7 o/o de La et 3,4 o/o d'Ac, soit un coefficient de fractionnement de 1,3. Ce fractionnement est trop faible, vu les difficultés opératoires, pour présenter un intérêt pratique.

### III. PRÉCIPITATION FRACTIONNÉE D'HYDROXYDE DE LaAc. —

Les observations courantes du laboratoire et les résultats publiés sur MsTh II (isotope de l'Ac) par M. Yovanovitch <sup>(1)</sup> indiquaient que, dans une précipitation fractionnée de sels de La, Ac par les bases, l'Ac se concentrait dans les derniers précipités.

La solution de nitrate de La, Ac a été précipitée progressivement par la soude ajoutée en fractions successives. Après chaque addition la solution était portée à l'ébullition pendant une durée de 2 heures et filtrée ; le filtrat était à nouveau additionné de la même quantité de soude et ainsi jusqu'à précipitation complète des sels de La. On remarque que les précipitations *sont de* plus en plus actives quand on se rapproche de la dernière qui entraîne à elle seule 83 o/o de l'Ac. On a ainsi dans cette fraction une concentration en Ac, 10 fois plus forte que primitivement.

| $\text{La}_2\text{O}_3$ aff l. | o/o de La ↓ | o/o d'Ac entraîné | <i>f</i> |
|--------------------------------|-------------|-------------------|----------|
| 26                             | 17          | 1,1               | 0,06     |
| »                              | 18,6        | 1                 | 0,06     |
| »                              | 18,2        | 1,2               | 0,07     |
| »                              | 18,8        | 5,5               | 0,29     |
| »                              | 18,6        | 6,9               | 0,37     |
| »                              | 7,8         | 83                | 10,65    |

Ce résultat très intéressant nous a conduit à utiliser ce fractionnement pour un traitement industriel. Les 5 pre-

(1) YOVANOVITCH. *J. Chimie Phy.*, (1927), 18.

mières précipitations sont alors groupées en une seule où on précipite de 87 à 92 o/o du La en sol. Le filtrat s'est chargé du  $\text{NO}^3\text{Na}$  provenant de la précipitation de l'hydrate de La.



On précipite alors le filtrat par  $\text{AmOH}$  et on dissout le précipité d'hydroxyde de La par le minimum de  $\text{NO}^3\text{H}$ . On peut sur cette solution opérer un nouveau fractionnement. Nous avons cherché à employer des solutions plus concentrées en  $\text{LaAc}$ , le rendement en Ac est beaucoup moins bon, et il devient très difficile de déterminer la quantité de soude nécessaire pour précipiter 90 o/o du La. En effet, la soude précipite alors plus de La que la quantité théorique. Ainsi pour 200 g. de  $\text{La}^2\text{O}^3$  au litre la quantité de soude théoriquement nécessaire pour précipiter 75 o/o du La en solution en précipite de 95 à 99 o/o et l'Ac restant dans le filtrat n'est plus que de 20 à 40 o/o. Pour les solutions à 75 g. de  $\text{La}^2\text{O}^3$  au litre l'écart entre la théorie et l'expérience est moins grand, la quantité de soude, correspondant à une précipitation de 75 o/o, donne un précipité de 91 o/o. Enfin pour des solutions de 30 à 40 g. au litre l'écart n'est plus que de 5 à 7 o/o et, dans ces conditions, le rendement en Ac est celui indiqué dans le tableau précédent. Ces anomalies de précipitation ont été signalées par Eric Sadolin <sup>(1)</sup>. Cet auteur a étudié le phénomène par électrotitrimétrie. Il donne au précipité de chlorure de La par la soude la formule d'un sel basique  $\text{La}(\text{OH})^{3-x}\text{Cl}^x$  et il constate que  $x$  diminue avec la concentration. Pour 10 g. de  $\text{La}^2\text{O}^3$  au litre  $x$  est égal  $x = 0,6 \pm 0,2$ .

Mais le coefficient  $x$  n'est pas constant, au cours du temps le précipité vieillit et  $x$  diminue :  $x = 0,2 \pm 0,1$ .

Ces résultats ont été obtenus en opérant à la température ambiante. Dans nos fractionnements, pour rendre les préci-

---

<sup>(1)</sup> ERIC SADOLIN. *Z. Anorg Chemie* (1927), 18.

pités plus homogènes, nous avons toujours opéré à l'ébullition et dans ces conditions  $x$  est moins élevé qu'à froid.

#### IV. PRÉCIPITATION DU NITRATE DE La PAR DES BASES. —

En ajoutant à une solution de nitrate de La normale 80 o/o de la soude théoriquement nécessaire pour précipiter le La, il reste dans le filtrat à froid 0,3 o/o, et à chaud 12,7 o/o alors que, théoriquement, il devrait rester 20 o/o. On voit donc que les écarts avec la théorie sont trop importants pour qu'il soit possible de les négliger. Nous avons fait quelques

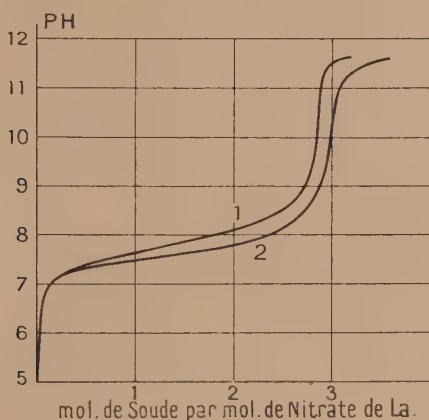


Fig. 7. — 1. pH mesuré de suite après addition de la soude. 2. pH des solutions portées à l'ébullition puis refroidies à la température ordinaire.

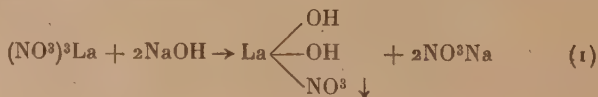
essais pour préciser les caractéristiques de ces phénomènes et en donner une explication. Nous avons déterminé le pH en fonction de la soude en ajoutant à différentes parties aliquotes d'une solution de nitrate de La, des quantités croissantes de soude. Chaque portion a été conservée et nous avons mesuré le pH à différentes reprises, jusqu'à ce qu'il soit devenu sensiblement constant. On fait bouillir chaque portion et on mesure le pH après refroidissement. La réaction de la soude sur le nitrate de La ne s'effectue de façon

complète que dans un temps qui varie avec la proportion de soude ajoutée. Le pH des premiers essais qui contiennent peu de soude est en équilibre après 1 à 2 jours mais pour les derniers essais il faut attendre 8 à 10 jours. Le pH des solutions portées à l'ébullition puis refroidies est très voisin du pH des mêmes solutions ayant atteint l'équilibre à la température ambiante. A froid, le pH diminue brusquement quand on ajoute 80 o/o NaOH correspondant à la précipitation de l'hydroxyde de La, mais à l'équilibre il faut dépasser 80 o/o pour obtenir la variation brusque du pH. C'est également ce que l'on observe avec la phtaléine du thymol qui vire brusquement au bleu quand on dépasse 80 o/o de soude. On vérifie alors qu'il ne reste plus de La en solution. A froid progressivement, et à chaud très rapidement, la coloration bleue disparaît et l'on constate que du La est repassé en solution. Nous avons trouvé 8,4 comme pH de fin de précipitation de l'hydroxyde de La.

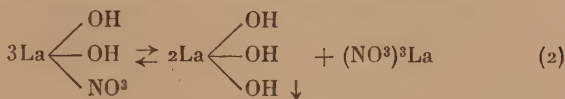
Sur la même solution qui nous a servi à tracer la courbe des pH, nous avons déterminé la proportion de La précipité.

| o/o de NaOH calculé<br>pour la ↓ de La(OH) <sup>3</sup> | o/o de NaOH calculé<br>pour la ↓ de NO <sup>3</sup> La(OH) <sup>2</sup> | Pourcentage<br>de La ↓ |
|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| 80                                                      | 120                                                                     | 99,7                   |
| 68                                                      | 102                                                                     | 93,6                   |
| 40                                                      | 60                                                                      | 57                     |
| 20                                                      | 30                                                                      | 29                     |

Ces résultats montrent que lorsqu'on ajoute moins de 66 o/o de la soude théorique, le pourcentage de La précipité correspond mieux avec la formation d'un nitrate basique insoluble NO<sup>3</sup> — La(OH)<sup>2</sup> qu'avec la formation de l'hydroxyde de La. Dans ce cas on aurait :



Ce nitrate basique est peu stable et se décompose :



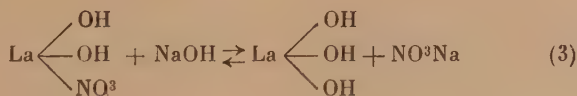
Mais cette deuxième réaction est un équilibre et le pourcentage de nitrate basique décomposé dépend de la concentration du nitrate de La restant en solution. Si cette concentration croît la proportion de nitrate basique augmente. L'expérience en effet nous indique :

a) Pour un même pourcentage de soude, il se forme plus de nitrate basique en solution concentrée, qu'en solution diluée.

b) Pour une même concentration en nitrate de La, le précipité formé contient proportionnellement plus de nitrate basique pour les faibles pourcentages de soude, que pour les forts pourcentages.

c) Lorsqu'on filtre un précipité de nitrate basique, le nitrate de La soluble dans l'eau s'élimine dans le filtrat, au cours des lavages, il tend à s'établir un nouvel état d'équilibre, la réaction évolue à nouveau pour reformer le nitrate de La précédemment éliminé. On a ainsi une décomposition continue mais très lente du nitrate basique.

Si la quantité de soude ajoutée dépasse 66 o/o de la quantité théorique le nitrate basique se décompose suivant la réaction :



C'est aussi une réaction d'équilibre et le pourcentage de nitrate basique décomposé dépend de la proportion de soude en excès et de la concentration en nitrate de soude.

a) Si la soude augmente, il se forme davantage d'hydroxyde de La.

b) Le nitrate de soude se forme dans la réaction (1). Pour

des solutions concentrées de nitrate de La, il se produira une concentration plus grande de nitrate de soude, ce qui donnera un plus fort pourcentage en nitrate basique qu'en solution diluée.

c) Lorsqu'on filtre un précipité de nitrate basique, le nitrate de soude et la soude s'éliminent dans le filtrat et l'on est ramené à la réaction d'équilibre 2. La 3<sup>e</sup> remarque faite dans ce cas s'applique. Si l'on opère à chaud la vitesse de la réaction augmente, on arrive plus vite à l'équilibre et dans les mêmes conditions, il se forme moins de nitrate basique que si l'on opère à la température ordinaire.

V. PRÉCIPITATION DE SELS BASIQUES. — Nous avons fait aussi quelques essais de précipitation fractionnée de nitrate de La par la soude en présence d'acide borique. Nous avons ajouté un grand excès d'acide borique pour utiliser son effet tampon vis-à-vis de la soude. Dans ces conditions l'addition de soude provoque la précipitation de borate de La actinifère. Cette précipitation effectue un fractionnement de l'Ac, le filtrat étant plus actif que la solution primitive. Mais *f* est moins intéressant que par la précipitation des hydroxydes. Nous avons aussi voulu étudier le comportement de l'Ac lorsque le La qui l'accompagne est traité par le tartrate de soude. Le La donne alors un complexe difficilement soluble. Nous avons opéré comme suit : la solution de nitrate de LaAc avait été traitée par un léger excès de soude à l'ébullition et on avait ensuite ajouté du tartrate de soude en excès. Il y a une partie du La qui reste insoluble en retenant la quantité d'Ac correspondante, de telle sorte que dans cette réaction, il n'y a aucun fractionnement.

VI. ENTRAÎNEMENT DE L'AC PAR LES HYDROXYDES DE Fe, DE Cr. — Nous avons fait ces essais en solution de nitrate de La, Ac et en solution de sulfate de LaAc, car nous avons pu constater qu'en solution sulfurique l'Ac avait tendance à pré-

cipiter. Les sels des entraîneurs sont mélangés à la solution et on ajoute goutte à goutte de l'AmOH diluée jusqu'à précipitation complète de l'entraîneur; toutefois à l'endroit où la goutte d'AmOH tombe, il y a précipitation de La, par agitation le La se redissout en précipitant l'entraîneur qui était encore en solution. Cette redissolution est facilitée par l'ébullition, aussi dans ces essais nous avons toujours opéré à chaud. Pour les essais faits en solution de sulfate de LaAc il est impossible de chauffer car le sulfate de La est moins soluble à chaud qu'à froid, il donnerait un précipité difficile à redissoudre à froid. Cette difficulté nous a fortement gêné et nos résultats en solution de sulfate de La n'ont pas été très concordants. Nous les indiquons néanmoins car ils confirment nettement les essais faits en solution de nitrate. Il est assez difficile de précipiter entièrement l'entraîneur sans précipiter un peu de La, aussi la proportion de La entraîné ne correspond pas à un entraînement par adsorption. Il s'agit plutôt d'une précipitation mixte du La et de l'entraîneur. Les résultats, en solution de nitrate et en solution de sulfate sont, du même ordre de grandeur. L'Ac n'est pratiquement pas entraîné dans ces précipités d'hydroxydes de Fe, de Cr.

| Entraîneur en g.<br>d'oxyde par l. | Sel de La en g.<br>d'oxyde au l. | o/o d'Ac<br>entraîné | o/o de La<br>précipité | <i>f</i> | pH  |
|------------------------------------|----------------------------------|----------------------|------------------------|----------|-----|
| Fe(OH) <sup>3</sup> 1              | Sulfate de La 17                 | 0,01                 | 0,1                    | 0,1      | 2,5 |
| Cr(OH) <sup>3</sup> 2,2            | Sulfate de La 17                 | 6,15                 | 14,7                   | 0,4      | 4,8 |
| Fe(OH) <sup>3</sup> 1,5            | Nitrate de La 30                 | 1,3                  | 5                      | 0,26     | 5,2 |
| Cr(OH) <sup>3</sup> 2,2            | Nitrate de La 30                 | 2,6                  | 11                     | 0,24     | 5,9 |

Ce fait est intéressant à noter, car les composés de terres rares actinifères contiennent fréquemment des sels ferriques que l'on doit éliminer. On pourra donc séparer ces sels en ajoutant de l'AmOH jusqu'à début de précipitation des terres rares. L'hydroxyde ferrique passe en solution colloïdale et il faut faire bouillir pour qu'il précipite entièrement. Les terres

rare entrainées pourront être récupérées en répétant la même précipitation fractionnée. Finalement on séparera les dernières traces en dissolvant le précipité d'hydroxyde ferrique par FH très dilué qui ne laisse sur le filtre que les fluorures de terres rares actinifères. Dans les traitements de LaAc que nous avons effectués, nous avons toujours éliminé les sels ferriques par ce procédé avant les fractionnements, car nous avons remarqué que l'hydroxyde ferrique ralentissait les filtrations et se dissolvait difficilement dans  $\text{NO}^3\text{H}$ . Cette étude était également utile pour l'extraction du RdAc. En effet, on peut utiliser, comme entraîneur du RdAc formé dans un produit de terres rares actinifères, des hydroxydes précipitant avant les terres rares, et il était intéressant de déterminer, dans ces conditions, l'entraînement de l'Ac.

#### VII. ENTRAINEMENT DE L'AC PAR LES CHARBONS ACTIFS. —

Des charbons actifs ont été ajoutés aux solutions de nitrate et de sulfate de LaAc et agités 48 heures. Le charbon a été filtré, lavé à l'eau distillée puis séché. Pour 1 litre de solution de nitrate de La nous avons utilisé 6 g. de charbon et 3 g. pour la solution de sulfate.

| Solution       | $\text{La}^2\text{O}^3$ au l. | o/o d'Ac | o/o de La | $f$  | pH  |
|----------------|-------------------------------|----------|-----------|------|-----|
| Nitrate La . . | 30                            | 0,25     | 0,77      | 0,32 | 6,7 |
| Sulfate La . . | 17                            | 0,4      | 0,72      | 0,55 | 5,8 |

On peut donc conclure que les charbons actifs n'entraînent pas l'Ac. On peut remarquer que le La entraîné est moins actif que primitivement, ce qui montre bien que le La et l'Ac ont été adsorbés séparément, et qu'il ne peut s'agir d'une absorption de la solution par le charbon. Le fait que l'Ac est moins entraîné que le La montre que dans ce cas l'adsorption varie comme la précipitation des hydroxydes, et que l'on peut la considérer comme une hydrolyse.

VIII. PRÉCIPITATION FRACTIONNÉE DES HYDROXYDES DE La, Ac ET DE Mg. — Les résultats précédents fixent comme limite supérieure au pH d'entraînement de l'hydroxyde d'Ac, le pH de précipitation de l'hydroxyde de La, soit 8,4. Pour fixer une limite inférieure, nous avons mélangé à une solution de nitrate de La, Ac, du nitrate de Mg, dont le pH de précipitation est 10,5. Sur le mélange nous avons fait une précipitation fractionnée par NaOH.

| o/o de $\text{La}^2\text{O}^3 \downarrow$ | o/o de $\text{MgO} \downarrow$ | o/o d'Ac | Composition du $\downarrow$ |              |
|-------------------------------------------|--------------------------------|----------|-----------------------------|--------------|
|                                           |                                |          | $\text{La}^2\text{O}^3$     | $\text{MgO}$ |
| 89                                        |                                | 17,5     | 100                         | 0            |
| 11                                        | 22                             | 81,5     | 71                          | 29           |
|                                           | 39                             | 1        |                             | 100          |
|                                           | 39                             | 0,1      |                             | 100          |

La solution contenait 26 g. de  $\text{La}^2\text{O}^3$  et 5 g. 35 de  $\text{MgO}$  au litre. On constate que la première portion qui ne contient que le La est peu active. Dans la deuxième portion, le reste du La et une partie de la magnésie ont précipité, cette fraction est la plus active, la troisième et la quatrième portion qui ne renferment que la magnésie sont peu actives. On peut conclure de ces résultats que dès que le pH de précipitation du La a été dépassé, l'Ac a été entraîné. Le fait que l'Ac se concentre dans le premier précipité de magnésie, montre que le pH d'entraînement de l'Ac doit être inférieur au pH de précipitation de la magnésie

IX. PRÉCIPITATION FRACTIONNÉE DES HYDROXYDES DE LaAc ET DE Mn. — Pour préciser davantage la limite inférieure du pH d'entraînement de l'Ac, on ajoute à une solution de sels de LaAc, des sels manganoux dont le pH de précipitation est de 8,8. Pour éviter l'oxydation des sels manganoux, nous

avons employé des solutions de chlorure, et nous avons opéré en faisant barboter dans les solutions un courant d'H. Nous avons fait sur le mélange, chlorure de La, Ac et chlorure manganoux, une précipitation fractionnée par la soude. La solution en question renfermait 26 g. de  $\text{La}^2\text{O}^3$  et 36 g. de MnO au litre.

| o/o de $\text{La}^2\text{O}^3$ ↓ | o/o de MnO ↓ | o/o d'Ac | Composition du ↓        |     |
|----------------------------------|--------------|----------|-------------------------|-----|
|                                  |              |          | $\text{La}^2\text{O}^3$ | MnO |
| 87,5                             | 6,8          | 9,5      | 95                      | 5   |
| 11,7                             | 10,4         | 9,5      | 63                      | 37  |
| 0,8                              | 21,5         | 13,5     | 5                       | 95  |
|                                  | 41,5         | 58,5     |                         | 100 |
|                                  | 19,7         | 9        |                         | 100 |

Les résultats obtenus sont moins nets que dans le cas précédent. En effet, les pH de précipitation du La et du Mn sont très voisins, et il est difficile d'éviter l'oxydation par l'air de l'hydroxyde manganoux, ce qui amène des modifications. Toutefois on peut remarquer que les trois premières fractions qui comprennent la totalité du La, n'entraînent que 32,5 o/o de l'Ac et que le La entrant dans chacune de ces fractions est de plus en plus actif, à mesure qu'augmente la proportion de Mn précipité avec le La. On voit que, dès que le pH de précipitation du La est dépassé, l'Ac est entraîné. La portion suivante est bien moins active, ce qui indique qu'il n'est pas nécessaire d'arriver au-dessous du pH de précipitation du Mn pour entraîner l'Ac. On peut donc conclure que le pH de précipitation de l'Ac est intermédiaire entre les pH de précipitation du La et du Mn.

X. APPLICATION. — L'entraînement du sulfate de La, Ac par les précipités de  $\text{SO}^4\text{Ba}$  peut donner des rendements importants si l'on opère en solution diluée, en employant

une quantité de  $\text{So}^4\text{Ba}$  comparable à la quantité de sulfate de LaAc mise en œuvre. L'opération effectue un fractionnement notable entre le La et l'Ac. Les coefficients de fractionnement que nous avons obtenus ont varié de 2 à 15 mais les plus fortes valeurs sont relatives aux faibles rendements. Cette méthode est intéressante pour extraire l'Ac dans un minéral que l'on traite déjà pour en retirer le Ra, car elle se confond avec l'extraction du Ra. La précipitation de sulfates doubles de terres rares actinifères et d'alcali permet de séparer les terres cériques et l'Ac, qui précipitent, des terres yttriques qui restent en solution. Nous avons utilisé la précipitation fractionnée du nitrate en La en solution diluée pour la concentration de l'Ac contenu dans 40 kg. d'hydrates de terres rares actinifères. Le point délicat de ce fractionnement réside dans la détermination de la quantité de soude à ajouter, pour ne laisser en solution que 8 à 10 o/o du La. On détermine : a) la quantité de soude nécessaire pour saturer  $\text{NO}^3\text{H}$  libre. Pour cela, on ajoute à une partie aliquote de la solution, de la soude titrée jusqu'à début de précipitation de l'hydroxyde de La, soit  $q_1$  la quantité trouvée. b) La quantité de soude nécessaire pour précipiter complètement le La en solution neutre. Pour cela, on dose le La par gravimétrie à l'état de  $\text{La}^2\text{O}^3$  et on en déduit la quantité de soude  $q_2$  théoriquement nécessaire pour précipiter le La en solution. Il suffit alors d'ajouter à la solution principale, la soude proportionnelle à  $q_2 + r q_1$ .  $r$  est un coefficient empirique qui est différent du taux de précipitation que l'on veut obtenir, car on doit tenir compte qu'il se forme partiellement du nitrate basique, nécessitant moins de soude que l'hydroxyde de La. Toutefois le dosage gravimétrique est un peu long et il devient inapplicable lorsque l'on opère sur de faibles quantités de matière active, car les prélèvements opérés sont trop importants pour être jetés, et il devient difficile de récupérer ces prélèvements. Il était donc intéressant de rechercher une méthode de dosage titrimétrique facilement appli-

cable, permettant une récupération immédiate des prélèvements effectués. Nous avons essayé différents indicateurs colorés dont les pH de virage étaient voisins du pH de précipitation du La et nous avons finalement choisi le phtaléine du thymol. Cette phtaléine est incolore jusqu'au  $\text{pH} = 9,2$  et vire progressivement au bleu au  $\text{pH} = 9,5$ . Le La précipite au pH 8,4 et à ce pH la phtaléine du thymol est encore incolore mais dès que tout le La a été précipité, une goutte de soude en excès fait apparaître la coloration bleue. La quantité de soude que l'on détermine par ce procédé est inférieure à la quantité théorique, et est également inférieure à la quantité de soude nécessaire pour précipiter tout le La à chaud.

La précipitation incomplète des sels de La, donnant des résultats très variables et difficilement reproductibles suivant les conditions expérimentales : concentration en La, taux de précipitation, durée de l'opération etc. Nous avons été amené à choisir pour toutes nos opérations une concentration fixe de 40 g. de  $\text{La}_2\text{O}_3$  au litre pour laquelle nous avons fait de nombreux essais. Ces essais nous ont conduit à adopter le taux de précipitation de 92 o/o qui donne pour le filtrat un bon rendement 83 o/o et un coefficient de fractionnement satisfaisant 10,6. Si l'on diminue le taux de précipitation, le rendement augmente, mais le coefficient diminue, et il faut faire un plus grand nombre d'opérations pour arriver à la même concentration finale. D'autre part il est nécessaire de prévoir un taux assez élevé, pour parer aux diminutions éventuelles, dues aux changements des conditions expérimentales qu'il est impossible d'éviter dans un travail industriel.

---

## CHAPITRE VI

### ENTRAÎNEMENT DU PROTACTINIUM

I. INTRODUCTION. — Dans la classification de Mendelieff le Pa se trouve placé immédiatement au-dessous du Ta et, en fait, ces 2 éléments possèdent de nombreuses propriétés communes. Cependant le Pa s'apparente au Ti et au Zr dans l'action des alcalis, où le Ta passe en solution alors que le Pa le Ti et le Zr restent insolubles. Par fusion au  $\text{CO}^3\text{K}^2$  et reprise par l'eau, le Pa et le Ti restent insolubles, le Zr se dissout difficilement et le Ta passe presque complètement en solution. Par action de l'eau oxygénée, Pa, Ti, Zr précipitent, le Ta reste en solution.

L'acide phosphorique donne des précipités avec le Zr et le Ti en solution très acide et ces précipités entraînent le Pa, dans ces conditions le Ta reste en solution.

Les principales méthodes employées pour extraire le Pa ont été basées sur l'hydrolyse des sels de Ti ou de Ta et sur la précipitation du phosphate de Zr, cette dernière méthode ayant déjà servi pour plusieurs traitements industriels.

Le but principal de notre travail a été d'expérimenter la méthode de précipitation fractionnée des hydroxydes sur les produits Zr, Pa ; toutefois nous avons été amené à étudier le comportement du Pa dans :

- 1<sup>o</sup> l'action des carbonates alcalins,
- 2<sup>o</sup> la précipitation du Zr par l'eau oxygénée,
- 3<sup>o</sup> la précipitation fractionnée du phosphate de Zr.

Nous avons aussi cherché à séparer le Pa du Zr en fixant le Pa sur un hydroxyde précipitant en milieu plus acide que

le Zr et dans ce but nous avons expérimenté les sels de Bi, de Sb, d'Sn.

Notre matière première était constituée par des sels de Zr ayant servi à l'extraction du Pa contenu dans un minerai du Congo belge. Ce produit contenait également des sels d'Ur et des sels de Fe. Pour séparer ces éléments du Zr nous avons précipité l'hydroxyde de Zr, en maintenant le pH aux environs de 3.

L'hydroxyde de Zr et l'hydroxyde de fer précipitent au pH 2 mais l'hydroxyde ferreux au pH 5,5. En réduisant les sels ferriques en sels ferreux et en maintenant pendant toute la durée de l'opération, une atmosphère réductrice, on évite la précipitation de l'hydroxyde ferrique. L'hydroxyde d'Ur, qui en solution diluée, précipite au pH 4,2 reste en solution.

Nous avons utilisé comme réducteurs le bisulfite de soude et l'anhydride sulfureux. Dans le premier cas, il est nécessaire d'ajouter de l'acide sulfurique pour neutraliser l'excès de soude du bisulfite, et dans le deuxième cas, de la soude, pour neutraliser  $\text{SO}^+\text{H}^2$  formé par oxydation de l'anhydride. Dans d'autres traitements nous avons utilisé avec succès la poudre de Zn et la poudre d'Al qui donnent au contact des acides de l'hydrogène naissant qui réduit les sels ferriques. Ce procédé de précipitation fractionnée des hydroxydes nous a donné de très bons résultats et nous avons vérifié que, dans cette réaction, tout le Pa précipitait avec le Zr.

II. — PRÉCIPITATION FRACTIONNÉE DES HYDROXYDES DE Zr, Pa.  
— A. *En solution de sulfate de Zr.* — La bibliographie du Zr présente de nombreuses contradictions. Nous avons été amené à faire quelques recherches sur la variation du pH dans la précipitation du sulfate de Zr par les alcalis.

La solution de sulfate de Zr utilisée contenait 2 g. 93 de  $\text{ZrO}^2$  au litre soit 2 g. 38.  $10^{-2}$  molécules de  $\text{ZrO}^2$ , et un excès de  $\text{SO}^+\text{H}^2$ . On prélève, pour chaque prise d'essai, 50  $\text{cm}^3$  et on y ajoute de la soude normale mesurée. Le pH de chaque

essai est mesuré immédiatement après l'addition de soude, le lendemain et plusieurs jours après. On constate que le pH de chaque prise d'essai ne varie pas au cours du temps.

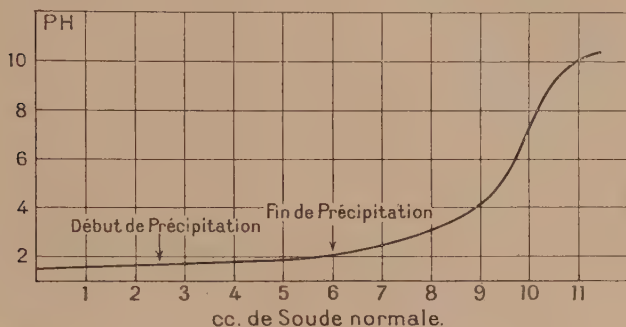


Fig. 8.

| Nos | Soude | pH   | Observations                                                                                                |
|-----|-------|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1   | 0     | 1,5  | Solution claire à froid et à l'ébullition.                                                                  |
| 2   | 2     | 1,6  | Solution claire à froid et à l'ébullition.                                                                  |
| 3   | 4     | 1,85 | Solution claire à froid, par ébullition prolongée, précipitation de 22 o/o du Zr.                           |
| 4   | 5     | 1,95 | Solution claire à froid. Après 1/2 heure d'ébullition précipitation de 44 o/o du Zr.                        |
| 5   | 6     | 2,15 | Solution claire à froid. Après 1/4 d'heure d'ébullition, précipitation de 96 o/o du Zr.                     |
| 6   | 7     | 2,5  | Solution claire à froid. Après 1/4 d'heure d'ébullition précipitation totale du Zr.                         |
| 7   | 7,5   | 2,65 | Solution claire à froid. Après 1/4 d'heure d'ébullition précipitation totale du Zr.                         |
| 8   | 8     | 3,25 | Solution trouble à froid. Filtration difficile, précipitation partielle à froid et complète à l'ébullition. |
| 9   | 8,5   | 3,65 | Précipitation complète à froid.                                                                             |
| 10  | 9     | 3,95 | Précipitation complète à froid.                                                                             |
| 11  | 10    | 7,45 | Précipitation complète à froid.                                                                             |

Lorsque l'on ajoute la soude, il se produit un précipité à l'endroit où tombe le liquide alcalin, et pour les essais 2,3, 4,5, 6,7 le précipité se redissout par agitation, la solution

reste légèrement trouble, mais ce trouble disparaît au bout de quelques heures, sans qu'il soit nécessaire d'agiter la solution. Dans les essais 3,4 5,6 et 7, le fait principal est que les solutions précipitent par ébullition. La précipitation augmente progressivement de l'essai 3 à l'essai 7. Il y a lieu de remarquer que le pH des solutions n'a pas été modifié par la précipitation provoquée par l'ébullition. Ceci permet de penser que ces précipitations ne sont pas dues à des réactions chimiques, on peut donc conclure que, pour ces essais, il se forme des solutions colloïdales qui, par ébullition, coagulent et précipitent. Cette hypothèse est d'ailleurs vérifiée par le comportement expérimental des solutions ainsi préparées.

Dans les essais 1 et 2 qui ne précipitent ni à froid, ni à l'ébullition, le fait principal est la neutralisation de l'excès de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . La soude supplémentaire, qui est nécessaire pour que tout le Zr soit précipité à l'ébullition, correspondrait approximativement à quatre molécules de soude par molécule de  $\text{ZrO}^2$ . Toutefois il serait imprudent de conclure que le seul  $(\text{SO}^4)^2\text{Zr}$  peut exister en solution et qu'il n'existe pas de sulfate de zirconyle  $\text{SO}^4\text{ZrO}$ , car on peut penser qu'une partie de la soude a servi à neutraliser un excès d'acide et que le sulfate de zirconyle s'hydrolyse peu à peu.

La précipitation et la composition des sulfates de Zr ont été étudiés par différents auteurs, notamment Chauvenet<sup>(1)</sup> et Britton<sup>(2)</sup> et leurs conclusions sont contradictoires. L'étude détaillée d'une telle question aurait dépassé le but de nos recherches qui avaient principalement pour objet la concentration du Pa. Si l'on opère avec du sulfate de Zr, Pa on constate que le Zr précipité est plus actif que le Zr initial, mais le coefficient de fractionnement ne dépasse pas 1,4. Les résultats expérimentaux obtenus sont difficilement reproductibles car la technique des opérations : ébullition, filtra-

---

(1) CHAUVENET, *Ann. chim. Phys.*, 13 (1920), 59.

(2) BRITTON, *J. chem. Soc.*, 127 (1925), 2120.

tion, etc... influe sur les proportions de Zr précipité et de Pa entraîné. On peut néanmoins conclure de ces essais que, dans l'échelle de précipitation des hydroxydes, le Pa précipite avant le Zr. Cette méthode est d'une application trop difficile pour qu'elle puisse servir à un fractionnement pratique Zr, Pa.

B. *En solution de chlorure de Zr.* — En milieu chlorhydrique la précipitation par les alcalis est analogue à la précipitation en milieu sulfurique. On peut toutefois remarquer que les phénomènes d'hydrolyse sont plus accentués et les solutions colloïdales sont moins stables. Le Zr précipité contient plus de Pa que le Zr restant en solution mais le coefficient de fractionnement n'est pas assez favorable pour que cette méthode puisse servir en solution concentrée à un fractionnement Zr, Pa.

C. *En solution de fluorure de Zr.* — FH est le meilleur dissolvant des sels de Zr et dans ce milieu la précipitation fractionnée du Zr par les alcalis donne des résultats très favorables à la concentration du Pa. C'est ainsi qu'en solution diluée (4 à 5 g. de  $ZrO_2$  au litre), on obtient, en précipitant environ 10 o/o du Zr, un produit qui contient 80 à 90 o/o du Pa primitivement contenu dans la solution. En solution plus concentrée les résultats sont toujours favorables à la concentration du Pa dans les précipités, néanmoins les rendements sont moins intéressants. On ne peut d'ailleurs pas dépasser une certaine teneur en Zr, car il y aurait cristallisation de fluorures doubles.

III. SÉPARATION Zr, Pa PAR TRAITEMENT AUX CARBONATES ALCALINS. — Les sels de Zr sont solubles dans les carbonates alcalins et le Pa ne l'est pas. On peut donc prévoir une séparation Zr, Pa par cette méthode. En effet en versant une solution de sulfate ou de chlorure de Zr, Pa dans une solution de carbonate alcalin, le Zr se dissout et le Pa se fixe sur les précipités. Il faut bien entendu, ajouter à la solution un entraî-

neur insoluble en milieu de carbonates. Les sels de Fe sont gênants car ils donnent des solutions colloïdales difficiles à filtrer, et dans ce cas le Pa se partage entre la solution et le précipité. Il convient aussi de filtrer rapidement, car les solutions de carbonates doubles Zr, alcali, ne sont pas très stables, et on obtient notamment des précipités de silicate de Zr, si les solutions de sulfate ou de chlorure de Zr étaient siliceuses.

IV. FRACTIONNEMENT Zr, Pa PAR PRÉCIPITATION DE PEROXYDE DE Zr. — Le peroxyde de Zr précipite d'autant plus facilement que le milieu est moins acide. C'est ainsi qu'en solution sulfurique au  $\text{pH} = 2$  nous avons obtenu un précipité comprenant 33 o/o du Zr et 81 o/o du Pa soit  $f = 2,5$ . En milieu plus acide,  $\text{pH} = 1,5$  le précipité ne contient que 5 o/o du Zr et 22 o/o du Pa soit  $f = 4,4$ .

V. FRACTIONNEMENT Zr, Pa PAR PRÉCIPITATION DE PHOSPHATE DE Zr. — On sait que le Pa est entraîné par le phosphate de Zr. Nous avons trouvé que, si, dans une solution de Zr, Pa on ajoute moins de la quantité de phosphate alcalin nécessaire pour précipiter tout le Zr, le Pa est précipité avec un pourcentage plus fort que le Zr. C'est ainsi que, dans une solution de sulfate de Zr contenant 9 gr. 35 de  $\text{ZrO}_2$  au litre en ajoutant 20 o/o de la quantité de  $\text{PO}_4\text{Am}^2\text{H}$  correspondant au Zr en solution, nous avons obtenu un précipité contenant 20 o/o du Zr et 47,5 o/o du Pa soit  $f = 2,37$ .

VI. ENTRAÎNEMENT DU Pa PAR DES PRÉCIPITÉS DE Bi, d'Sn, DE Sb. — Nous avons fait un grand nombre d'essais pour fixer le Pa sur des précipités d'hydroxyde ou de sels basiques de Bi, d'Sn ou d'Sb. Nous avons opéré sur des solutions de sulfate ou de chlorure de Zr, Pa auxquelles nous ajoutions un de ces éléments entraîneurs. Par addition d'alcali, nous cherchions à précipiter l'entraîneur choisi, tout en laissant le

Zr en solution. Les résultats obtenus n'ont pas toujours été concordants, car ces corps donnent facilement des solutions colloïdales qui gênent les opérations et modifient les conditions expérimentales. Néanmoins, nous avons pu déduire de ces essais les conclusions suivantes :

A. En milieu très acide, pH aux environs de 1,5, on obtient des précipités contenant très peu de Zr, mais aussi très peu de Pa (5 à 10 o/o).

B. En milieu moins acide, pH aux environs de 2, on obtient des précipités contenant de 70 à 90 o/o du Pa, mais il y a eu également précipitation de Zr, de telle sorte que le fractionnement est peu intéressant. En résumé ces essais nous ont montré que, dans toute extraction du Pa par précipitation d'hydroxyde de Zr, on entraîne aussi des sels d'Sn, d'Sb ou de Bi. Il sera impossible par cette méthode d'effectuer une séparation complète de ces éléments du Zr sans diviser le Pa entre les différentes fractions obtenues.

VII. APPLICATIONS. — L'examen de ces résultats confirme les propriétés précédemment connues du Pa. Dans les cas de la précipitation en hydroxydes, en peroxydes, et en phosphates, nous avons précisé que le Pa avait les propriétés du Zr, mais plus accentuées. Au point de vue pratique, pour établir un fractionnement Zr, Pa, on pourra utiliser les deux méthodes suivantes :

A. *Précipitation fractionnée par les alcalis en solution fluorhydrique.*

B. *Traitement par les carbonates alcalins.* — Toutefois comme ces réactions ne peuvent être employées qu'en solution diluée, on ne pourra les appliquer que sur des produits Zr, Pa déjà concentrés en Pa. Pour la préparation de ces produits concentrés, on peut employer avec profit la cristallisation fractionnée des oxychlorures de Zr.

## RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Dans le travail qui vient d'être exposé, j'ai montré comment les radioéléments sont dosés par la mesure de leur rayonnement. Dans la plupart des réactions étudiées j'ai mesuré le PH, qui a été déterminé par l'électrode de verre, celle-ci ayant une très grande résistance interne j'ai dû construire un amplificateur de courant à lampe triode électromètre.

L'étude des procédés d'extraction de l'UrX m'a amené à examiner l'action des bases sur le nitrate d'urane qui présente la particularité de donner un précipité qui se redissout dans la solution de nitrate d'Ur. L'étude détaillée de cette réaction à des concentrations diverses, ne permet pas de choisir entre les deux hypothèses : nitrate basique soluble ou solution colloïdale, car dans ce cas, les deux hypothèses se rejoignent. L'entraînement de l'UrX par les précipités d'Ur varie suivant la concentration en nitrate d'Ur, mais les résultats obtenus ne sont pas suffisamment favorables pour en déduire un procédé d'extraction ; il en est de même si la précipitation par les bases est effectuée en présence de fluorures ou d'acide oxalique. Par contre, la précipitation de phosphate d'Ur opère un fractionnement très important entre l'Ur et l'UrX, et on peut utiliser cette propriété dans un procédé d'extraction. L'entraînement à l'hydroxyde d'Al ne peut s'effectuer qu'en solution diluée, mais l'hydroxyde ferrique permet d'opérer des extractions d'UrX en solution concentrée (200 g. au litre) avec un rendement de 90 o/o ; toutefois dans cette opération il est difficile d'éviter une précipitation d'Ur. Pour séparer le fer de l'Ur j'ai utilisé la dissolution de l'Ur par les carbonates alcalins. Le carbonate ferrique entraîne la majeure partie de l'UrX, mais si le fer a été précipité en sulfure, la totalité de l'UrX passera en solution. Cette action est toutefois gênée par la présence de fluorure et surtout de phosphate et par une trop grande

concentration en nitrate d'Ur. La combinaison de ces deux traitements : entraînement à l'hydroxyde ferrique et action des carbonates alcalins permet de concentrer l'UrX sur de l'Ur que l'on peut à nouveau traiter, suivant les mêmes procédés pour obtenir un produit de plus en plus concentré.

J'ai expérimenté l'entraînement du RdAc, d'une solution de nitrate de La, Ac par des précipités d'hydroxyde de Cu, de Zn, de Cd, et de Ni qui précipitent entre l'hydroxyde de Th (isotope du RdAc) et l'hydroxyde de La. Tous ces entraîneurs donnent des résultats favorables, mais au point de vue pratique il est préférable de fixer le RdAc par une précipitation partielle d'hydroxyde de La (4 o/o) qui donne également un très bon rendement. Si le produit contient du fer, on peut entraîner le RdAc par l'hydroxyde ferrique à condition de précipiter un peu d'hydroxyde de La. Pour séparer le RdAc du fer et du La on peut utiliser l'action des carbonates alcalins. J'ai fait une étude détaillée de cette réaction, ce qui m'a permis de juger l'influence de différents facteurs expérimentaux : la concentration en carbonates alcalins a un effet prépondérant, et peut faire varier le rendement de 4 à 80 o/o, les alcalis fixes et l'AmOH en excès ont une action défavorable et la présence de fluorure ou de phosphate est également nuisible à la dissolution du RdAc. La combinaison des deux traitements, entraînement à l'hydroxyde de La et action des carbonates alcalins, m'a permis de préparer des produits très concentrés en RdAc. Une partie de ce travail a été faite sur une solution de nitrate de La, UrX, la préparation de ce mélange a été indiquée.

Une précipitation de  $\text{SO}_4\text{Ba}$  dans des solutions de La, Ac amène un entraînement du La et de l'Ac et un fractionnement de ces deux corps. Les conclusions que l'on peut tirer de la formule de Freundlich ont été vérifiées qualitativement et l'on peut considérer que ce phénomène suit les lois de l'adsorption. Cet entraînement ne pouvant convenir comme procédé pratique de fractionnement j'ai essayé d'autres

méthodes. La cristallisation de sulfate de La, Ac n'opère qu'un fractionnement médiocre. La précipitation de sulfate double et d'alcali convient très bien pour la séparation des terres Yttriques qui restent en solution d'avec les terres cériques qui précipitent en entraînant l'Ac. La précipitation fractionnée de l'hydroxyde de La, Ac laisse la majeure partie de l'Ac dans la dernière portion restant en solution ; le fractionnement très important qui est ainsi opéré, diminue si l'on augmente la concentration en nitrate de La. J'ai été amené dans l'application pratique de cette méthode, à étudier la précipitation du nitrate de La par les bases, qui s'effectue avec formation de nitrate basique insoluble, suivant des réactions d'équilibre. J'ai vérifié d'autre part que les précipités d'hydroxyde de Fe et de Cr n'entraînaient pas l'Ac, et qu'il en était de même pour les charbons actifs. Des précipitations fractionnées d'hydroxyde faites sur des mélanges de La, Ac + Mg et La, Ac + Mn permettent de conclure que l'Ac précipite entre le La et Mg et très probablement entre La et Mn. L'application pratique de la précipitation fractionnée des hydroxydes de La, Ac permet de préparer des produits de plus en plus concentrés en Ac tout en épuisant complètement la matière.

La précipitation fractionnée de Zr, Pa en solution sulfurique et en solution chlorhydrique ne donne pas un fractionnement intéressant et cette opération est d'une application difficile car les précipités obtenus passent souvent en solution colloïdale. En milieu fluorhydrique, le fractionnement est beaucoup plus favorable, mais on ne peut opérer en solution concentrée. Le traitement aux carbonates alcalins permet de séparer le Zr du Pa, mais les solutions de carbonates doubles de Zr et d'alcali sont peu stables. La précipitation de peroxyde de Zr opère un fractionnement Zr, Pa qui dépend du PH de la solution. Une précipitation partielle de phosphate de Zr donne également un fractionnement. J'ai essayé sans succès d'entraîner le Pa par des hydroxydes et

sels basiques de Bi, Sn, Sb, précipitant en milieu plus acide que l'hydroxyde de Zr; lorsque le Pa est entraîné, les précipités obtenus contiennent toujours du Zr, et le fractionnement opéré n'est pas intéressant.

Sans vouloir donner une théorie des phénomènes d'entraînement des radioéléments, je tiendrai néanmoins à dégager des résultats obtenus au cours de cette étude une conclusion générale.

Dans les réactions que j'ai étudiées les radioéléments se sont comportés comme s'ils existaient à l'état pondérable. Toutefois leur très faible concentration favorise l'influence des phénomènes d'adsorption qui interviennent pour fixer les radioéléments sur des précipités de grande surface, avant que les conditions normales de précipitation soient réalisées.

Dans certains cas, le sens de la réaction est inversée, mais en faisant varier certains facteurs expérimentaux, notamment la concentration des réactifs, on peut modifier très nettement les rendements. La précipitation fractionnée des hydroxydes, contrôlée par des mesures de PH, permet d'effectuer de nombreuses séparations d'éléments; j'ai expérimenté cette méthode dans les cas où elle pouvait présenter un intérêt pour la concentration des radioéléments.

Au point de vue pratique les méthodes d'entraînement et de précipitation fractionnée exigent, pour leur application des manipulations chimiques plus importantes que les méthodes de cristallisation fractionnée. Dans les cas que j'ai spécialement indiqués dans les applications, ces méthodes opèrent un fractionnement beaucoup plus grand que les méthodes précédemment connues et nous les avons employées avec succès sur de grandes quantités de matière à l'annexe d'Arcueil de l'Institut du Radium où sont effectués tous les gros traitements chimiques des radioéléments.

---

# TABLE DES MATIÈRES

---

Pages

## CHAPITRE I

|                                                              |   |
|--------------------------------------------------------------|---|
| <i>Généralités sur l'entraînement des corps radioactifs.</i> | 1 |
|--------------------------------------------------------------|---|

## CHAPITRE II

### *Dosage des quelques radioéléments et mesure du PH.*

|                                                      |   |
|------------------------------------------------------|---|
| I. — Dispositif expérimental . . . . .               | 5 |
| II. — Mesure de l'UrX . . . . .                      | 5 |
| III. — Mesure de l'Ac. . . . .                       | 6 |
| IV. — Mesure du RaAc . . . . .                       | 7 |
| V. — Mesure du Pa . . . . .                          | 8 |
| VI. — Mesure du PH par l'électrode de verre. . . . . | 9 |

## CHAPITRE III

### *Entraînement de l'uranium X.*

|                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I. — Introduction . . . . .                                                               | 12 |
| II. — Etude de la précipitation du nitrate d'Ur par les bases . . . . .                   | 13 |
| III. — Entraînement aux sels d'Ur . . . . .                                               | 18 |
| IV. — Entraînement à l'alumine . . . . .                                                  | 20 |
| V. — Entraînement à l'hydroxyde ferrique. . . . .                                         | 20 |
| VI. — Dissolution de l'UrX et de l'Ur dans des solutions de carbonates alcalins . . . . . | 22 |
| VII. — Application . . . . .                                                              | 24 |

## CHAPITRE IV

### *Entraînement du radioactinium.*

|                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| I. — Introduction . . . . .                                     | 26 |
| II. — Préparation d'une solution de nitrate de La, UrX. . . . . | 28 |
| III. — Entraînement au Cu . . . . .                             | 29 |

|                                                                                  | Pages |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------|
| IV. — Entraînement au Zn . . . . .                                               | 29    |
| V. — Entraînement au Cd . . . . .                                                | 30    |
| VI. — Entraînement au Ni. . . . .                                                | 30    |
| VII. — Entraînement au La . . . . .                                              | 31    |
| VIII. — Entraînement à l'hydroxyde ferrique . . . . .                            | 32    |
| IX. — Dissolution du RdAc dans des solutions de carbo-<br>nate alcalin . . . . . | 32    |
| X. — Application . . . . .                                                       | 37    |

## CHAPITRE V

*Entraînement de l'actinium.*

|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| I. — Introduction . . . . .                                  | 40 |
| II. — Entraînement par $\text{So}^4\text{Ba}$ . . . . .      | 40 |
| III. — Précipitation d'hydroxyde de LaAc . . . . .           | 47 |
| IV. — Précipitation du nitrate de La par les bases . . . . . | 49 |
| V. — Précipitation de sels basiques . . . . .                | 52 |
| VI. — Entraînement par le fer et le Cr . . . . .             | 52 |
| VII. — Entraînement par les charbons actifs . . . . .        | 54 |
| VIII. — Précipitation fractionnée de LaAc et de Mg. . . . .  | 55 |
| IX. — Précipitation fractionnée de LaAc et de Mn . . . . .   | 55 |
| X. — Application . . . . .                                   | 56 |

## CHAPITRE VI

*Entraînement du protactinium.*

|                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| I. — Introduction . . . . .                                                    | 59 |
| II. — Précipitation fractionnée des hydroxydes de Zr, Pa. . . . .              | 60 |
| III. — Séparation Zr, Pa par traitement aux carbonates<br>alcalins . . . . .   | 63 |
| IV. — Fractionnement Zr, Pa par précipitation de per-<br>oxyde de Zr . . . . . | 64 |
| V. — Fractionnement Zr, Pa par précipitation de phos-<br>phate de Zr . . . . . | 64 |
| VI. — Entraînement du Pa par des précipités de Bi, Sn,<br>Sb . . . . .         | 64 |
| VII. — Applications . . . . .                                                  | 65 |

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| RÉSUMÉ ET CONCLUSION . . . . . | 66 |
|--------------------------------|----|

# DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Radioactivité artificielle produite par les  
neutrons dans l'uranium et le thorium.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 29 Avril 1939.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*

G. ROUSSY.

---

IMPRIMÉ PAR BARNÉOUD FRÈRES ET C<sup>ie</sup> A LAVAL (FRANCE)



